

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

ETUDE EXPÉRIMENTALE DE QUELQUES PROBLÈMES D'INTERACTION
PAR TRANSFERT DE CHARGE.

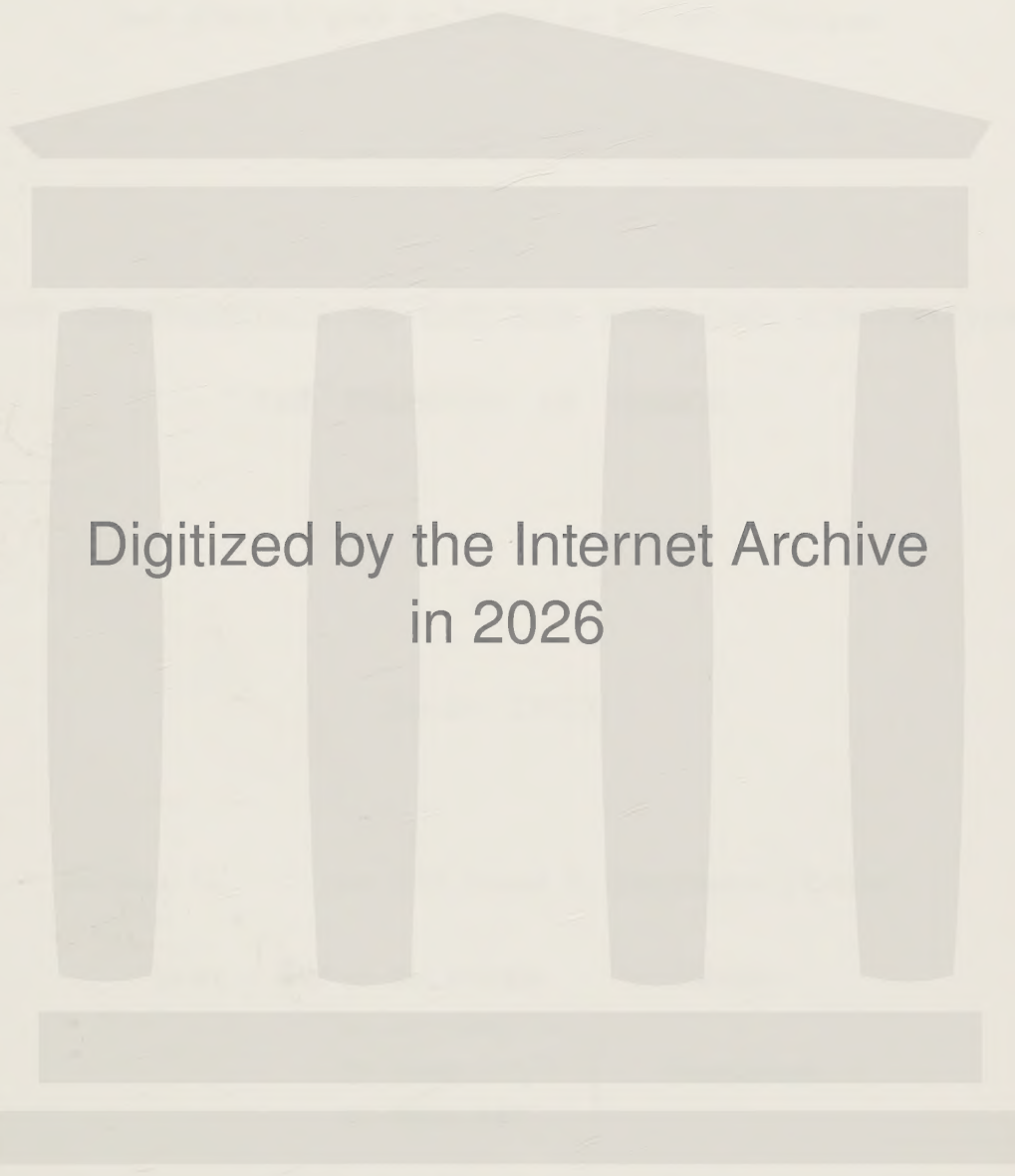
par

Danièle CROS

Soutenue le Juin 1969 devant la Commission d'Examen.

JURY : MM. J. SALVINIEN,	Président
A. POTIER,	} Assesseurs
P. VIALLET,	
O. CHALVET,	

N° d'enregistrement au C.N.R.S. A.O. 3117



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551917_0028

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

ETUDE EXPÉRIMENTALE DE QUELQUES PROBLÈMES D'INTERACTION
PAR TRANSFERT DE CHARGE.

par

Danièle CROS

Soutenue le Juin 1969 devant la Commission d'Examen.

JURY : MM. J. SALVINIEN,	Président	
A. POTIER,	}	Assesseurs
P. VIALLET,		
O. CHALVET,		

N° d'enregistrement au C.N.R.S. A.O. 3117



UNIVERSITE
de
MONTPELLIER

FACULTE des SCIENCES

Doyen : A. CASADEVALL

Délégué au Conseil de l'Université :

Premier Assesseur :

Ch. SAUVAGE

Délégué au Conseil de l'Université :

Deuxième Assesseur :

P. DUMONTET

*Directeur du Collège Scientifique Universitaire
de PERPIGNAN :*

J. RABINOVITCH

Directeur de l'I.P.E.S. :

M. MAURIN

Chef des Services Administratifs :

E. SIAU

Doyen honoraire :

P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES

J. SOULA

M. CASTERAS

G. DENISOT

E. CARRIERE

J. GRANIER

E. TURRIERE

Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

M.	M. MOUSSERON	Chimie Organique
M.	J.P. ROIG	Physique
M.	P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Mlle	O. TUZET	Zoologie
M.	G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M.	J. SALVINIEN	Chimie Physique
Mlle	A.M. VERGNOUX	Physique
M.	J. AVIAS	Géologie
M.	P. VIELES	Chimie
M.	J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M.	E. KAHANE	Chimie Biologique
M.	J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.	B. CHARLES	Mathématiques pures
M.	J. MOTTE	Biologie Végétale
M.	R. JOUTY	Physique
M.	P. DUMONTET	Physique
M.	R. LEGENDRE	Zoologie
M.	I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M.	A. CASADEVALL	Chimie Organique
M.	B. PISTOULET	Physique
M.	Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M.	J. ROBIN	Physique
M.	A. POTIER	Acides Minéraux
M.	R. LAFONT	Physique
M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique

M.	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET	Biologie Animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	H. ANDRILLAT	Astronomie
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	L. EUZET	Zoologie (C.S.U. P.)
M.	C. DELOUPY	Physique
M.	L. GRAMBAST	Botanique

Professeurs sans chaire :

Mme	M.L. POUQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M.	P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
M.	G. TOURNE	Chimie
M.	J. REMY	Géologie
M.	P. DEMANGEON	Géologie
M.	A. BONNET	Botanique
Mme	S. ROBIN	Physique
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
M.	E. GROUBERT	Physique
Mme	H. GUASTALLA	Biologie Physico-chimique
M.	G. LAMATY	Chimie
M.	F. PROUST	Géologie
Mlle	A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
M.	A. BASSOMPIERRE	Physique
M.	R. MARTY	Psychophysiologie
M.	M. MAURIN	Chimie
M.	N. ROBY	Mathématiques
Mme	N. PARIS	Physiologie Végétale

Professeurs Associés :

M.	E. AKUTOWICZ	Mathématiques
M.	A. MICALI	Mathématiques
M.	C. VAGO	Biologie Animale
M.	K. KOHLER	Biochimie
M.	C. QUATE	Physique

Maîtres de Conférences :

M.	R. GAUFRES	Chimie
M.	J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U. P.)
M.	J. PARIS	Zoologie
M.	P. MOLINO	Mathématiques
M.	G. BOUGNOT	Physique
M.	Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
M.	G. BOMBRE	Physique (C.S.U. P.)
M.	C. PUISSEUR	Biologie Animale (C.S.U. P.)
M.	P. VIALLET	Chimie (C.S.U. P.)
M.	L. THALER	Géologie
M.	J. LEGRAND	Physiologie Animale
M.	M. ROUZEYRE	Physique
M.	P. SABATIER	Mathématiques
M.	Ch. CASTAING	Mathématiques
M.	J.D. BAYLE	Physiologie Animale
Mme	M. HAKIM	Mathématiques
M.	R. HAKIM	Mathématiques

Maîtres de Conférences Associés :

M.	Y. CORMARY	Géologie
M.	D. DULL	Chimie

Chargés d'Enseignement :

M.	M. LEFRANC	Mathématiques
Mlle	Ch. BARBANCE	Mathématiques (C.S.U. P.).

A TOUS LES MIENS

A MES MAITRES

Monsieur le Professeur J. SALVINIEN,
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Monsieur le Professeur P. VIALLET,
Maître de Conférences au C.S.U. de Perpignan

en hommage de profonde gratitude

*A Monsieur le Professeur A. POTIER,
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.*

*A Monsieur O. CHALVET,
Maître de Recherches au C.N.R.S.
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée - Paris.*

AVANT - P R O P O S



Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et le témoignage de mon profond respect à Monsieur le Professeur SALVINIEN pour le concours constant et efficace et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Monsieur le Professeur VIALLET m'a patiemment guidée dans la réalisation et la rédaction de cette thèse. Je ne saurais trop le remercier des conseils qu'il m'a dispensés avec bienveillance et qui me furent très précieux. Qu'il trouve ici l'expression de mes sentiments reconnaissants et de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur POTIER, qui a participé à ma formation scientifique, m'a fait l'honneur de juger ce travail. Je l'en remercie bien sincèrement.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur CHALVET, Maître de Recherches au C.N.R.S., pour l'honneur qu'il me fait de siéger à ce jury.

Je remercie enfin tous les membres du laboratoire de Chimie Physique qui ont su entretenir un climat amical qui a grandement facilité ma tâche.

ETUDE EXPERIMENTALE
DE QUELQUES PROBLEMES D'INTERACTION
PAR TRANSFERT DE CHARGE

SOMMAIRE



INTRODUCTION

1.

PREMIERE PARTIE

RETOUR SUR LA NOTION

DES COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE

I - THEORIE de MULLIKEN -	7.
II - THEORIE de DEWAR -	10.
III - DISCUSSION -	23.
IV - HYPOTHESES de SZENT-GYÖRGYI -	29.

DEUXIEME PARTIE

LES BANDES MULTIPLES DE TRANSFERT DE CHARGE

I - INTRODUCTION -	35.
II - PARTIE EXPERIMENTALE -	45.
A - COMPLEXES de DIFFERENTS DONNEURS avec le TETRACYANOETHYLENE -	45.
1 - Tétracyanoéthylène-Pyrène -	46.
2 - Tétracyanoéthylène-Naphtalène -	47.
3 - Tétracyanoéthylène-Phénanthrène -	47.
4 - Tétracyanoéthylène-1,2-Benzanthracène -	49.

B - COMPLEXES de DIFFERENTS DONNEURS avec le CHLORANILE -	54.
1 - Chloranile-Pyrène -	54.
2 - Chloranile-Naphtalène -	55.
3 - Chloranile-Phénanthrène -	55.
4 - Chloranile-1,2-Benzanthracène -	56.
5 - Chloranile- α -Naphtol -	57.
6 - Chloranile- β -Naphtol -	57.
C - INTERPPETATION des RESULTATS -	67.
D - CONCLUSION -	76.

TROISIEME PARTIE

CALCUL DES CONSTANTES DE FORMATION

I - RAPPEL DES DIFFERENTES METHODES -	77.
A - MESURES de SOLUBILITE -	77.
B - MESURES des COEFFICIENTS de PARTAGE -	79.
C - MESURES CINETIQUES -	81.
D - MESURES des TENSIONS de VAPEUR -	82.
E - METHODES SPECTROSCOPIQUES -	84.
1 - Calcul sans tenir compte des coefficients d'activité -	85.
2 - Représentation graphique de l'équation de BENESI-HILDEBRAND -	86.
3 - Détermination numérique de ϵ et de $^{\infty}K$ -	
Utilisation de l'équation de BENESI-HILDEBRAND -	87.
4 - Méthode de FOSTER pour les complexes 1/1 -	87.
5 - Méthode de NAGAKURA -	89.
6 - Méthode de ROSE et DRAGO -	90.
7 - Méthode de CARTER, MURRELL et ROSCH -	90.

II - METHODE UTILISEE -	91.
III - PARTIE EXPERIMENTALE -	98.
A - PROCEDE de CALCUL -	98.
B - RESULTATS -	99.
1 - Complexes avec le tétracyanoéthylène -	99.
a) Tétracyanoéthylène-Pyrène	99.
b) Tétracyanoéthylène-Phénanthrène -	103.
2 - Complexes avec le chloranile -	104.
a) Chloranile-Pyrène	104.
b) Chloranile-Phénanthrène	110.
c) Chloranile-Anthracène	112.
d) Chloranile- α -Naphтол	114.
e) Chloranile- β -Naphтол	115.
f) Chloranile- α -Naphthylamine	116.
g) Chloranile- β -Naphthylamine	117.
h) Chloranile-1,2-Benzanthracène	118.
3 - Complexes avec la 1,4-Naphtoquinone -	118.
IV - CONCLUSION -	120.

QUATRIEME PARTIE

INTERACTIONS MOLECULAIRES A L'ETAT EXCITE

I - INTRODUCTION -	124.
II - SPECIFICITE DE L'AFFAIBLISSEMENT DE LA FLUORESCENCE PAR CERTAINS ACCEPTEURS D'ELECTRONS -	131.
III - PARTIE EXPERIMENTALE -	135.
A - INFLUENCE du SOLVANT -	136.
B - INFLUENCE de la TEMPERATURE -	141.

<i>C - INFLUENCE de l'ACCEPTEUR -</i>	141.
<i>1 - Utilisation du pyrène comme donneur -</i>	141.
a) Accepteur : Iode	141.
b) Accepteur : Chloranile	144.
c) Accepteur : Tétracyanoéthylène	145.
d) Accepteur : Ménadione	146.
<i>2 - Utilisation du phénanthrène comme donneur -</i>	149.
a) Accepteur : Iode	149.
b) Accepteur : Chloranile	150.
c) Accepteur : Tétracyanoéthylène	151.
d) Accepteur : Ménadione	152.
<i>3 - Utilisation de l'anthracène comme donneur -</i>	155.
a) Accepteur : Iode	155.
b) Accepteur : Chloranile	156.
c) Accepteur : Tétracyanoéthylène	157.
d) Accepteur : Ménadione	158.
<i>IV - INTERPRETATION DES RESULTATS -</i>	161.
<i>1 - Donneur : Pyrène</i>	162.
<i>2 - Donneur : Phénanthrène</i>	162.
<i>3 - Donneur : Anthracène</i>	163.
<i>V - CONCLUSION -</i>	169.
 C O N C L U S I O N	171.
 B I B L I O G R A P H I E	173.

I N T R O D U C T I O N



A côté des liaisons chimiques qui mettent en jeu des énergies de plusieurs dizaines de kilocalories par molécule-gramme, il existe entre molécules ou atomes, un certain nombre d'interactions auxquelles correspondent des énergies plus faibles. Ces interactions se traduisent par un ensemble de propriétés caractéristiques. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux interactions donnant naissance aux complexes moléculaires dits *complexes par transfert de charge*. Ce sont des entités qui se forment à partir d'une molécule ayant la possibilité de céder un électron et une molécule susceptible de fixer cet électron, c'est-à-dire entre une molécule possédant un potentiel d'ionisation I_D , relativement faible, et une molécule dont l'affinité électronique, E_A , est élevée. Les énergies mises en jeu sont généralement de l'ordre de quelques kilocalories par molécule-gramme pour une distance intermoléculaire d'équilibre, relativement grande, de l'ordre de 2,8 à 3,5 Å.

Ces complexes sont connus depuis fort longtemps puisque dès 1858, *FRITZCHE* ⁽¹⁾ mettait en évidence le complexe acide picrique-anthracène. Il a cependant fallu attendre 1950 pour que se développe une théorie rendant compte de la formation et de la stabilité de ces complexes. Cette théorie repose sur les hypothèses de *MULLIKEN* ⁽²⁾ qui fut le premier à poser le problème en mécanique quantique. L'interprétation théorique de la formation et du spectre électronique de ces complexes, ainsi que la détermination des constantes qui les caractérisent ont donné lieu à une revue d'ensemble par *BRIEGLEB* ⁽³⁾ et plus récemment par *ANDREWS et KEEFER* ⁽⁴⁾.

Généralement, la formation d'un complexe par transfert de charge a pour conséquence l'apparition dans le spectre électronique, d'une bande d'absorption supplémentaire vers les grandes longueurs d'onde. Cette bande correspond au passage d'un électron de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie du donneur, vers l'orbitale vide de plus basse énergie de l'accepteur.

BRIEGLEB ⁽⁵⁾ et *MURAKAMI* ⁽⁶⁾ suggèrent que l'apparition de cette bande est due, d'une part au déplacement de la bande d'absorption de l'un des composants vers les grandes longueurs d'onde sous l'action d'un effet intermoléculaire particulièrement fort, ou bien d'autre part, à la transformation d'une transition interdite en transition permise correspondant, par exemple, à une transition $S \rightarrow T$ dans le tétrachlorure de carbone, sous l'influence d'un accepteur fortement polaire comme le trinitrobenzène ou le chloranile.

GIBSON et LOEFFLER ⁽⁷⁾ ainsi que *HAMMICK et YULE* ⁽⁸⁾ attribuent la nouvelle bande à l'interpénétration des nuages électroniques des deux composants. Ces auteurs ont constaté que dans les solutions d'amines aromatiques et de composés nitrés aromatiques, ils obtenaient une coloration plus intense par élévation de la pression. Cette observation est à la base de leur hypothèse. Cependant, cette explication est réfutée par *HAM* ⁽⁹⁾ qui démontre qu'une telle coloration peut être produite par variation de l'indice de réfraction de la solution, par suite de l'élévation de pression, sans qu'il y ait forcément interpénétration des nuages électroniques aux pressions élevées.

De nombreux travaux expérimentaux ⁽¹⁰⁾, tels que la détermination des constantes d'équilibre des complexes à l'aide de mesures optiques ou de mesures de coefficient de partage, les études des diagrammes de fusion, les mesures diélectriques, etc., ne suffisent pas à élucider de manière satisfaisante ce phénomène.

La proposition donnée par *MULLIKEN* ⁽²⁾ d'assimiler ces bandes à des bandes de transfert de charge a permis d'émettre l'hypothèse d'une liaison intermoléculaire par interaction électronique donneur-accepteur d'après une sorte de mésomérie intermoléculaire.

Les bandes d'absorption sont généralement très larges, dépourvues de symétrie, sans structure fine, même à basse température ⁽¹¹⁾. L'impossibilité d'atteindre la transition $0 \rightarrow 0$, oblige à tenir compte de la position du maximum qui ne donne pas toujours une mesure très précise pour calculer l'énergie de transfert de charge, notamment à cause de la largeur et de la dissymétrie des bandes.

Pour quelques complexes par transfert de charge, la bande de transfert de charge présente deux ou plusieurs maxima. Différents auteurs ont envisagé plusieurs explications insuffisantes les unes et les autres et même souvent contradictoires. Nous citerons entre autres, *BRIEGLER*, *CZEKALLA* et *PEUSS* ⁽¹²⁾ qui supposent que l'irradiation dans le domaine des courtes longueurs d'onde produit l'excitation du cation par transfert électronique. Ils démontrent que la différence d'énergie entre la deuxième (ou la troisième) et la première bandes de transfert de charge, correspond approximativement aux première et deuxième énergies d'excitation du cation donneur, énergies qui ont été déterminées expérimentalement par *HOIJTINK* ⁽¹³⁾ et ses collaborateurs.

Pour *MULLIKEN* ⁽¹⁴⁾, l'existence de deux orbitales moléculaires avec des énergies d'ionisation très différentes, favorise plusieurs orientations de l'accepteur. Il se pourrait donc que chacune des bandes caractérise une forme isomère du complexe. *DEWAR* ⁽¹⁵⁾ préfère l'explication suivante : il peut y avoir transfert de charge d'une orbitale occupée du donneur à n'importe quelle orbitale vide de l'accepteur. Cette hypothèse exclut, par conséquent, la possibilité d'existence de deux ou plusieurs complexes isomères.

Ces différentes théories, et plus précisément celle de *MULLIKEN* qui a été, en quelque sorte, le point de départ de toutes les autres, présentent quelques points obscurs. En effet, *MULLIKEN* a proposé d'effectuer une interaction de configuration entre deux états singulets les plus bas et explique l'association de deux molécules par une interpénétration des nuages électroniques de ces deux molécules. Or, il y a une autre façon d'envisager le problème. Rien n'empêche de penser que les molécules présentent une structure du nuage électronique modifiée par la présence du partenaire, c'est-à-dire que le champ électrique créé par le nuage électronique de l'une des deux molécules modifie sensiblement la structure électronique de l'autre molécule. *MULLIKEN* semble aussi avoir confondu l'existence et le rôle du transfert de charge. C'est pourquoi, *DEWAR* (¹⁶), dans une publication relativement récente a fait une critique très approfondie du *transfert de charge*, en général. Il préfère, quant à lui, le terme *complexe* au terme *complexe par transfert de charge* et pense que la stabilité du complexe n'est pas due essentiellement aux forces de transfert de charge mais principalement aux forces classiques de polarisation et de dispersion. Beaucoup plus récemment, *MALRIEU* et *CLAVIERIE* (¹⁷) ont repris le travail critique de *DEWAR* et montrent que ce qui était attribué à un transfert de charge peut provenir des effets de polarisation.

Dans une première partie, nous exposerons brièvement les théories de *MULLIKEN* et de *DEWAR* qui ont fortement influencé l'évolution du concept de transfert de charge. Nous discuterons ensuite dans quelles mesures ces théories sont valables, en tenant compte, bien entendu, de la critique faite par *DEWAR* lui-même. Les difficultés pour l'interprétation de la formation et de la stabilité des complexes présentées par les théories actuelles ont conduit *SZENT-GYÖRGYI* (¹⁸) à formuler de nouvelles hypothèses. A côté des *interactions* " - " dans le sens de *DEWAR*, il propose l'existence d'un complexe dans lequel un des antagonistes intervient par une interaction localisée des électrons ". Nous dirons donc quelques mots sur ces nouvelles hypothèses.

Jusqu'à présent, la théorie permettait de prévoir l'existence de complexes par transfert de charge dans des conditions bien déterminées. De nombreux auteurs ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ ont calculé les constantes d'équilibre K et ont essayé de les relier aux énergies de formation des complexes. Or, il s'est avéré, dans presque tous les cas, que la constante varie avec la longueur d'onde, sans que l'on puisse en donner une explication satisfaisante. La variation des constantes a été généralement reliée à l'existence de plusieurs complexes, existence qui serait prouvée par l'apparition de plusieurs bandes. Cette explication n'est pas en contradiction avec les hypothèses de SZENT-GYÖRGYI et demande à être vérifiée. C'est pourquoi, il nous a semblé bon de déterminer de manière aussi précise que possible, les constantes d'équilibre de certains complexes. Dans ce but, et aussi pour vérifier les hypothèses de SZENT-GYÖRGYI, nous proposons une méthode de calcul qui nous sera très utile pour déterminer les constantes dont la valeur est très faible.

Cependant, avant d'entreprendre les calculs, il est primordial de connaître le nombre de complexes susceptibles d'exister. C'est pourquoi, nous exposerons dans une deuxième partie le problème de l'interprétation des multiples bandes de transfert de charge et, dans une troisième partie, notre méthode de détermination des constantes de formation.

Si le problème des interactions moléculaires, à l'état fondamental, est à peu près résolu, il n'en est pas de même pour les interactions moléculaires à l'état excité. C'est pourquoi, dans une quatrième partie, nous présenterons nos travaux effectués dans ce domaine.

Dans notre travail expérimental, nous n'avons étudié, dans la mesure du possible, que des complexes π , c'est-à-dire des complexes entre molécules possédant l'une ou l'autre, ou l'une et l'autre, un système d'électrons π .

PREMIERE PARTIE

RETOUR SUR LA NOTION DES COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE

RETOUR SUR LA NOTION DES COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE



I - THEORIE de MULLIKEN -

Avant d'aborder la théorie proprement dite, il est bon de rappeler la signification des termes *donneur* et *accepteur* dans le sens de MULLIKEN (2). On appelle donc donneur, "D", et accepteur, "A", toutes les entités telles qu'au cours d'une interaction entre une espèce "D" et une espèce "A", un transfert de charge négative s'établisse de D vers A avec formation, soit de complexes faibles sans interpénétration des nuages électroniques, soit de nouvelles entités.

Considérons une combinaison moléculaire 1/1. Soit (2) ψ_N , la fonction d'onde à l'état fondamental, du complexe "D-A" :

$$\psi_N = a\psi_0(D \cdots A) + b\psi_1(D^+ \cdots A^-) + \cdots \quad (1)$$

ψ_0 est la fonction d'onde de *non liaison* :

$$\psi_0 = \psi(D \cdots A) = A\psi_D\psi_A + \cdots$$

Le premier terme du développement de ψ_0 correspond au fait que le produit des fonctions d'onde de A et de D à l'état fondamental est asymétrique. La suite non explicitée de la somme doit représenter les effets de polarisation, les forces de répulsion et les forces de VAN DER WAALS pour une distance entre D et A qui varie de $d = \infty$ à $d = d_{DA}$.

ψ_1 est la fonction d'onde *dativ*e correspondant à un transfert complet d'un électron de D vers A, accompagné de la formation d'une liaison covalente entre D et A. Cette liaison covalente est généralement très faible à cause de la distance entre D et A qui est relativement très grande (de 3,2 à 3,4 Å). La structure non liante possède le poids le plus élevé, $a \gg b$.

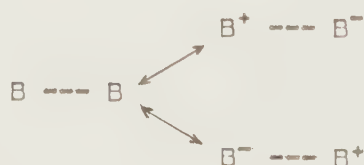
Il est possible, dans certaines conditions, que plusieurs fonctions d'onde ψ_1 participent à la représentation de l'état fondamental. En généralisant l'équation (1), on obtient alors :

$$\psi_N = a\psi_0(D \cdots A) + \sum b_{ij}\psi_1(D_i^+ \cdots A_j^-) \quad (2)$$

Si le donneur possède en plus des propriétés d'accepteur et si, inversement, l'accepteur possède des propriétés de donneur, on doit ajouter à l'équation (1), le terme $c\psi_2(D^- \cdots A^+)$,

$$\psi_N = a\psi_0(D \cdots A) + b\psi_1(D^+ \cdots A^-) + c\psi_2(D^- \cdots A^+) + \cdots \quad (3)$$

Pour de telles molécules, à propriétés mixtes de donneur et d'accepteur, il se peut qu'il y ait formation d'un complexe entre elles. Si on appelle "B", ces molécules, l'association (B $\cdots$ B) pourra être représentée à l'aide de la mésomérie intermoléculaire :



D'où la fonction d'onde à l'état fondamental :

$$\psi_N = a\psi_0(B \text{ --- } B) + \frac{b}{\sqrt{2}} (\psi_1(B^+ \text{ --- } B^-) + \psi_2(B^- \text{ --- } B^+))$$

Il n'existe que très peu de cas pour lesquels l'existence de tels complexes joue un rôle important. Dans la suite de notre exposé, nous supposerons que l'équation (1) est satisfaisante.

ψ_0 et ψ_1 peuvent se mettre sous la forme :

$$\psi_0 = \psi(D \sim A) = a\psi_D\psi_A + \text{---} \quad (4)$$

$$\psi_1 = \psi(D^- \sim A^+) + \text{---}$$

Le terme a signifie que le produit $\psi_D\psi_A$ des fonctions d'onde de D et de A, est asymétrique et le symbole " $+ \text{---}$ " représente quelques termes correctifs dûs à des effets de polarisation.

Si ψ_N est normalisé de telle sorte que $\int \psi_N^2 dv = 1$, les coefficients a et b sont reliés par la relation suivante :

$$a^2 + 2 abS + b^2 = 1 \quad (5)$$

$$S \equiv \int \psi_0 \psi_1 dv$$

S étant l'intégrale de recouvrement.

Pour les complexes faibles, la théorie des perturbations du second ordre donne une approximation convenable en ce qui concerne les relations de force et d'énergie :

$$W_N = \int \psi_N H \psi_N dv \approx W_0 - \frac{(H_{01} - S W_0)^2}{(W_1 - W_0)} + \text{---} \quad (6)$$

avec :

$$W_0 \equiv \int \psi_0 H \psi_0 dv$$

$$W_1 \equiv \int \psi_1 H \psi_1 dv$$

$$H_{01} \equiv \int \psi_0 H \psi_1 dv$$

H est l'hamiltonien exact pour l'ensemble du système.

W_0 représente l'énergie associée à la structure non liante, à laquelle s'ajoutent les énergies correspondant aux interactions non-dipole, dipole-dipole, etc..., les forces de dispersion de type classique, ainsi que les énergies de répulsion dues aux forces de répulsion.

W_1 représente l'énergie associée à la structure dative, mais elle est constituée aussi par l'énergie d'attraction des liaisons ionique et covalente.

H_{01} représente l'énergie d'interaction entre les deux structures.

L'énergie de résonance à l'état fondamental, due à l'interaction de ψ_1 et de ψ_0 , est représentée par la différence $W_0 - W_N$. Cette différence est importante si le terme $(H_{01} - SW_0)^2$ est grand, ce qui n'est exact que lorsque ψ_0 et ψ_1 se recouvrent fortement et si $(W_1 - W_0)$ est suffisamment petit :

$$W_0 - W_N = \frac{(H_{01} - SW_0)^2}{(W_1 - W_0)}$$

L'énergie de formation du complexe est donnée par la relation :

$$Q = (W_A + W_D) - W_N = (W_D + W_A - W_0) + (W_0 - W_N) \quad (7)$$

Les forces de transfert de charge correspondant à l'énergie de résonance peuvent être *aïdées* ou *gênées* par les forces de type classique mentionnées ci-dessus, selon que $W_D + W_A \gtrless W_0$.

Pour utiliser l'équation (7), dans le cas d'un complexe moléculaire réel, il est nécessaire de choisir des valeurs de H_{01} , W_1 , W_0 , conformes avec la configuration géométrique véritable du complexe à l'équilibre, à l'état fondamental. On peut cependant appliquer les équations (6) et (7) à d'autres configurations, en construisant par exemple une courbe ou une surface montrant comment W_N varie lorsque deux molécules séparées D et A s'approchent l'une de l'autre.

On peut atteindre, approximativement, les coefficients de l'équation (1), par la théorie des perturbations du second ordre :

$$\rho = \frac{b}{a} \approx - \frac{(H_{01} - SW_0)}{(W_1 - W_0)} \quad (8)$$

A partir de l'équation (5), on obtient séparément a et b.

De l'équation (1), il ressort que ψ_1 doit faire partie du même type que ψ_0 dans la théorie des groupes, sinon H_{01} et S sont nuls et il n'y a pas de résonance. Ceci signifie que ψ_1 doit être :

- du même type de spin que ψ_0 ,
- du type d'orbitales qui correspond à la symétrie du complexe.

En supposant que dans l'équation (4), ψ_D et ψ_A représentent tous deux des états singulets de même symétrie, ψ_0 est nécessairement un état singulet de même symétrie que le complexe et ψ_1 est également de ce type.

Les conditions de symétrie mentionnées ci-dessus sont importantes pour déterminer l'arrangement géométrique des partenaires dans un complexe. Si, pour une configuration géométrique déterminée, l'état énergétique le plus bas pour ($A^- \cdots D^+$) ne fait pas partie du même type que ψ_0 dans la théorie des groupes, on devra envisager un état excité pour ($A^- \cdots D^+$) afin de trouver un ψ_1 convenable. Puisque l'énergie de résonance est inversement proportionnelle à $(W_1 - W_0)$, la situation que l'on

vient de décrire n'est pas favorable à un complexe stable. Il peut cependant exister une configuration géométrique différente dont la symétrie permet à l'état fondamental de ($A^- \cdots D^+$) d'interagir avec ψ_0 et qui peut être utilisée pour ψ_1 . S'il en est ainsi, toutes choses étant égales par ailleurs, cette configuration géométrique sera valable pour le complexe réel.

Des considérations énergétiques et des considérations de symétrie permettent de dégager un principe de recouvrement et d'orientation (¹⁴) selon lequel les deux molécules constituant le complexe possèdent nécessairement une orientation relative donnant à l'intégrale S une valeur maximum.

Jusqu'en 1952, aucun calcul théorique de ($H_{01} - SW_0$) n'a été fait. C'est pourquoi, *MULLIKEN* pense qu'il est théoriquement raisonnable de prévoir pour ($H_{01} - SW_0$) une valeur qui puisse rendre compte des phénomènes observés.

Pour les complexes moléculaires faibles, on suppose $a^2 \gg b^2$. Si la fonction d'onde à l'état fondamental est donnée par l'équation (1), on peut, de même, définir la fonction d'onde à l'état excité, ψ_E (²¹) :

$$\psi_E = a^* \psi_1(D^+ \cdots A^-) - b^* \psi_0(D \cdots A) + \cdots \quad (9)$$

qui correspond à une mésomérie intermoléculaire entre les structures non liante et dative, mais, contrairement à ce qui se passe pour l'état fondamental, c'est le poids de la structure dative qui est le plus élevé,

$$a^* \gg b^*$$

$a^* \approx a$ et $b^* \approx b$. Parallèlement à l'équation (5), on a :

$$a^{*2} - 2 a^* b^* S + b^{*2} = 1 \quad (10)$$

De la théorie des perturbations du second ordre, on déduit les relations suivantes, en supposant que W_E est peu différente de W_1 , :

$$W_E = W_1 + \frac{(H_{01} - SW_1)^2}{(W_1 - W_0)} + \dots \quad (11)$$

$$- \rho^* = \frac{b^*}{a^*} = - \frac{(H_{01} - SW_1)}{(W_1 - W_0)} \quad (12)$$

L'existence d'un spectre intense d'absorption, correspondant à la transition $\psi_N \rightarrow \psi_E$, peut être prévue et son intensité calculée approximativement (22). Si $a^2 \gg b^2$, ψ_N a un caractère de non liaison presque pur et ψ_E un caractère ionique également presque pur, ce qui justifie les approximations effectuées au cours du calcul. Le spectre associé à la transition est alors appelé spectre intermoléculaire de transfert de charge ; l'absorption de lumière provoquant un saut d'électron de D vers A.

Les spectres correspondant au transfert de charge sont caractéristiques du complexe moléculaire (D-A) et ne peuvent être attribués à l'un ou l'autre des deux partenaires. La formation du complexe s'accompagne fréquemment de l'apparition, dans le visible ou le proche ultraviolet, d'une ou de plusieurs bandes qui n'existaient pas dans le spectre des constituants. En fait, le spectre est constitué par la superposition du spectre plus ou moins modifié de chacun des deux constituants et d'une ou de plusieurs bandes caractéristiques de l'interaction.

Pour obtenir l'intensité d'absorption de transfert de charge (22), on calcule le moment dipolaire de transition μ_{EN} . Il faut signaler que deux composés ne possédant pas de moment dipolaire peuvent donner naissance à un complexe de moment dipolaire appréciable ; la participation de la structure dative à la description de l'état fondamental du complexe peut lui conférer un certain caractère polaire.

$$\mu_{EN} = -e \int \psi_E \sum r_i \psi_N dv \quad (13)$$

r_i est la distance vectorielle qui sépare l'électron "i" d'une origine choisie arbitrairement. En utilisant les équations (1) et (9), l'équation (13) devient :

$$\mu_{EN} = a^* b \mu_1 - a b^* \mu_0 + (a a^* - b b^*) \mu_{01} \quad (14)$$

où :

$$\mu_1 \equiv -e \int \psi_1 \sum r_i \psi_1 dv \quad (15)$$

$$\mu_0 \equiv -e \int \psi_0 \sum r_i \psi_0 dv \quad (16)$$

$$\mu_{01} \equiv -e \int \psi_1 \sum r_i \psi_0 dv \quad (17)$$

De la condition d'orthogonalité $\int \psi_N \psi_E dv = 0$ et des équations (1) et (9), on tire la relation suivante :

$$(a^* b - a b^*) = -(a a^* - b b^*) S \quad (18)$$

$$S = \int \psi_0 \psi_1 dv$$

En tenant compte de l'équation (18), l'équation (14) peut être réécrite sous la forme :

$$\mu_{EN} = a^* b (\mu_1 - \mu_0) + (a a^* - b b^*) (\mu_{01} - S \mu_0) \quad (19)$$

La différence $(\mu_1 - \mu_0)$, due essentiellement à la variation du moment dipolaire permanent qui se produit par passage d'un électron d'une orbitale de D à une orbitale de A, lorsque la position des noyaux reste fixe, peut être facilement déterminée. Si r_D et r_A sont les positions moyennes de l'électron sur les orbitales de D et de A, on a approximativement $-e(r_A - r_D) = e(r_D - r_A)$.

Pour évaluer μ_{01} , il est suffisant d'utiliser les approximations pour ψ_0 et ψ_1 . Si on décrit la structure de chacun des partenaires à l'aide d'orbitales moléculaires, le processus $\psi_0 \rightarrow \psi_1$ implique le saut d'un électron d'une paire externe, occupant initialement une orbitale moléculaire ϕ_D de D, à une orbitale moléculaire vide ϕ_A de A. Ceci se passe de telle manière que l'électron laissé en ϕ_D reste apparié à l'électron maintenant en ϕ_A , mais plus par l'intermédiaire d'une liaison covalente. En tenant compte de l'équation (17) et en remplaçant ψ_0 et ψ_1 par leurs expressions, on trouve avec une bonne approximation :

$$\mu_{01} - S\mu_0 \approx eS(\bar{r}_D - \bar{r}_{AD})$$

$$r_D \equiv \int \phi_D r \phi_D dv$$

$$S_{AD} \bar{r}_{AD} \equiv \int \phi_A r \phi_D d\tau \quad (20)$$

$$S \equiv \int \psi_0 \psi_1 dv = 2^{1/2} (1 + S_{AD}^2)^{-1/2} S_{AD}$$

$$S_{AD} \equiv \int \phi_A \phi_D d\tau$$

En portant la première des équations (20) dans l'équation (19), avec $\mu_1 - \mu_0 \approx e(\bar{r}_D - \bar{r}_A)$, on obtient :

$$\mu_{EN} = a^* b e(\bar{r}_D - \bar{r}_A) + (a a^* - b b^*) e S(\bar{r}_D - \bar{r}_{AD}) \quad (21)$$

Dans le cas où le complexe moléculaire possède un axe de symétrie passant par les centres des orbitales ϕ_A et ϕ_D , les deux termes de l'équation (21) et par conséquent μ_{EN} , sont dirigés dans la direction de cet axe. Le premier terme est dirigé de A vers D et si $a > b$, le second est dirigé dans le même sens et les deux termes s'ajoutent. Pour les complexes faibles ($a^2 \gg b^2$), le premier terme est beaucoup plus important à cause de la faible valeur de S, lorsque ϕ_A et ϕ_D ne se recouvrent pas fortement.

Pour obtenir l'intensité totale d'absorption $N \rightarrow E$, on peut utiliser la relation :

$$f = (4,704 \times 10^{-7})v(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2) \quad (22)$$

"f" est la force oscillatrice; μ_x, μ_y, μ_z sont les composantes du vecteur μ_{EN} et v est un nombre d'onde moyen convenablement choisi sur la ou les bandes $N \rightarrow E$.

Il est important de souligner que les équations (1) et (9) ne donnant que des valeurs approchées de ψ_N et ψ_E , les équations (21) et (22) correspondantes ne sont donc elles aussi, qu'approximatives.

Cette discussion peut être étendue aux complexes moléculaires $n/1$, à condition que ce soient des complexes faibles. L'équation (1) devient :

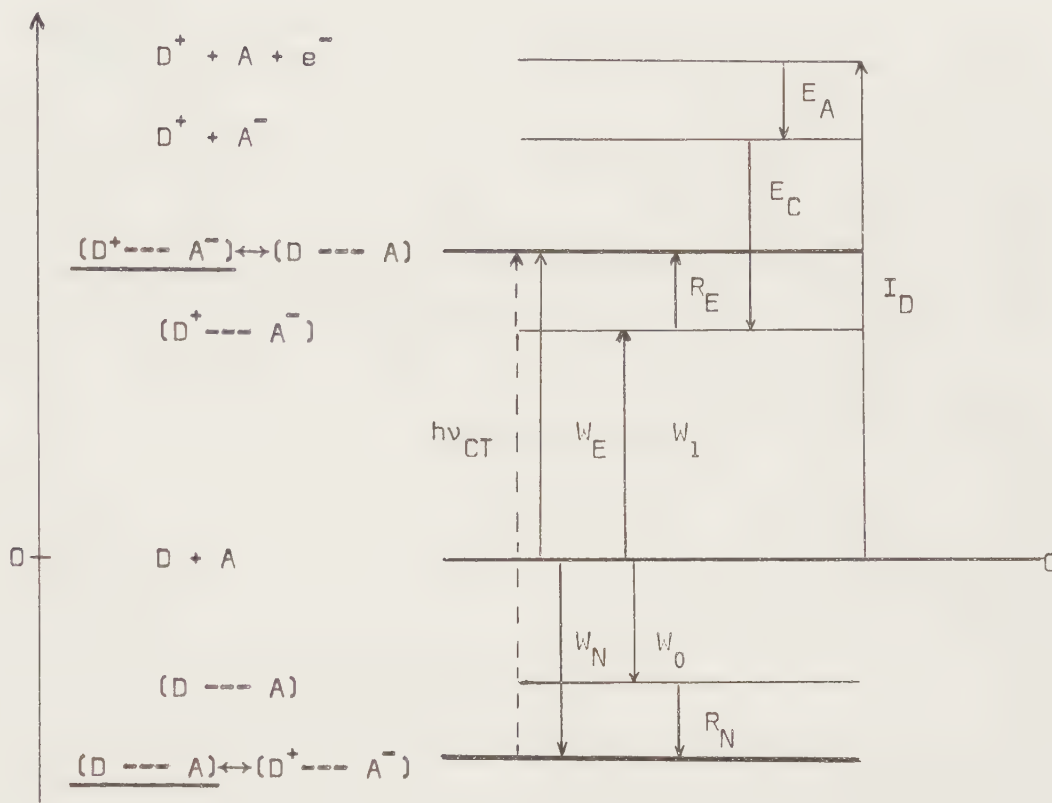
$$\psi_N = a\psi_0 + \sum b_i\psi_i + \dots \quad (23)$$

avec $a^2 > \sum b_i^2$.

L'état fondamental d'un complexe est, en général, stabilisé par résonance entre plusieurs fonctions d'atomes ψ_i , en accord avec l'équation (23). L'équation (9) s'applique à plusieurs états excités concernant le transfert de charge.

Deux spectres de transfert de charge ont été observés pour quelques benzènes substitués, ce qui n'existe pas pour le benzène seul. Ce phénomène est expliqué de la manière suivante par MULLIKEN : les benzènes substitués possèdent deux orbitales moléculaires dont les énergies d'ionisation très différentes favorisent plusieurs orientations de l'accepteur. En tenant compte de la théorie qui vient d'être développée (2) et qui a subi quelques améliorations (23), il semble donc vraisemblable que chacun des deux spectres caractérise une forme isomère du complexe.

En conclusion, on peut schématiser la théorie de *MULLIKEN* par un diagramme énergétique ⁽³⁾(28).



- Figure 1 -

Le niveau "0" correspond à l'état dans lequel il n'y a aucune interaction entre les molécules D et A, par suite de leur éloignement.

L'énergie associée à l'état fondamental du complexe, W_N , est la somme de l'énergie associée à la structure non liante, W_0 , et de l'énergie de résonance, R_N .

De même, l'énergie associée à l'état excité du complexe, W_E , est la somme de l'énergie associée à la structure dative, W_1 , et de l'énergie de résonance, R_E .

L'énergie d'ionisation, I_D , permet de passer de D à $(D^+ + e^-)$. La capture de l'électron par l'accepteur conduit à la formation de A^- , avec une libération d'énergie, E_A .

Les ions formés se rapprochent l'un de l'autre jusqu'à atteindre leur position à l'équilibre. E_C représente l'apport d'énergie dû à l'attraction électrostatique des ions formés et à diverses interactions moléculaires auxquelles s'ajoutent, en solution, la différence des énergies de solvation de $(D-A)_{solv}$ d'une part et de $(D^+_{solv} \cdots A^-_{solv})$ d'autre part, et à l'état cristallin, l'énergie d'interaction de la paire d'ions $(D^+ \cdots A^-)$ avec les molécules voisines $(D-A)$.

Par suite de la participation de la structure non liante à l'état excité, W_1 s'augmente de l'énergie de résonance R_E . D'où :

$$W_E = I_D - E_A - E_C + R_E$$

avec :

$$W_1 = I_D - E_A - E_C$$

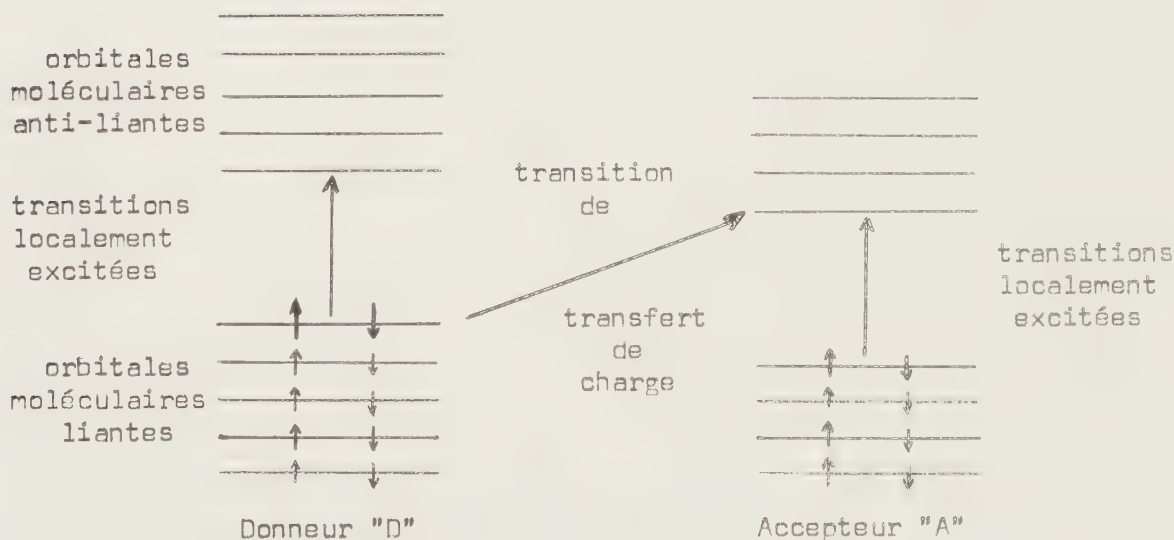
L'énergie $h\nu_{CT}$ correspond au passage de l'état fondamental à l'état excité du complexe :

$$h\nu_{CT} = W_E - W_N$$

II - THEORIE de DEWAR -

Soient deux molécules D et A. Le complexe moléculaire, formé par un donneur D et un accepteur A avec passage d'un électron de D à A, est représenté par un mélange de structure covalente (D-A) et de structure ionique ($D^+ \cdots A^-$). L'apparition d'une nouvelle bande dans le spectre de tels complexes est attribuée à une transition de l'état fondamental à un état excité ; cette transition est du type *transfert de charge* et les complexes sont généralement appelés *complexes par transfert de charge*. Cette définition est la définition classique reprise par DEWAR (15), avant d'aborder le problème à son tour.

Pour cela, il choisit la méthode des orbitales moléculaires. Le complexe (D-A) est représenté comme un complexe π formé par interaction des orbitales π de D et de A. L'interaction étant faible, on utilise la théorie des perturbations (24). Considérons les orbitales de D et de A.



- Figure 2 -

Les interactions entre les orbitales liantes occupées de D et de A ne provoquent aucun changement dans l'énergie totale et aucun transfert de charge entre D et A.

Les interactions entre les orbitales occupées de D et les orbitales anti-liantes vides de A, conduisent à une stabilisation avec transfert simultané de la charge négative de D vers A.

Les interactions des orbitales occupées de A avec les orbitales vides de D peuvent conduire, de la même manière, à une stabilisation avec un transfert de charge en sens opposé, c'est-à-dire de A vers D.

Ces interactions sont inversement proportionnelles à l'écart énergétique entre les orbitales considérées. Dans les complexes de cette espèce, il y a une molécule *donneur* (avec des orbitales occupées d'énergie relativement élevée) et une molécule *accepteur* (avec des orbitales vides de faible énergie). Les principales interactions se font entre les orbitales occupées du donneur et les orbitales vides de l'accepteur, d'où transfert de la charge négative du donneur vers l'accepteur.

En résumé, dans un complexe par transfert de charge (D-A), on envisage deux types de transitions électroniques :

1 - Les *transitions localement excitées* (²⁵) qui s'effectuent indifféremment à l'intérieur de chacune des molécules D ou A entre les niveaux occupés et non occupés. On constate que la formation du complexe ne provoque pas de modification importante dans la position des différents niveaux énergétiques par rapport à l'écart énergétique compris entre les orbitales occupées (liantes) et les orbitales vides (anti-liantes).

Ce type de transitions met en jeu des énergies très peu différentes de celles observées pour les composants pris individuellement. Toutes les transitions possibles observées pour D et A apparaissent généralement dans le spectre du complexe.

2 - Les *transitions de transfert de charge* entre une des plus hautes orbitales occupées du donneur vers une des plus basses orbitales vides de l'accepteur. La figure 2 montre que les transitions peuvent apparaître à des énergies plus basses que celles des transitions localement excitées, d'où apparition de nouvelles bandes à de plus faibles fréquences. Ceci explique l'existence de nouvelles bandes dans le spectre de tels complexes, ainsi que la couleur de la solution.

Bien que cette méthode semble présenter les mêmes conclusions que la méthode par liaison de valence, elle paraît préférable pour deux raisons :

a) Dans certains cas, on constate l'apparition de plusieurs bandes de transfert de charge dans le complexe (D-A), que l'on explique par la méthode des orbitales moléculaires puisqu'il y a des bandes qui correspondent à des transitions entre différentes orbitales du donneur ou de l'accepteur.

b) Le terme *complexe par transfert de charge* semble impropre, en ce sens qu'il existe une très faible quantité de charge transférée à l'état fondamental et que la stabilité de ces complexes est due, en grande partie, à une *coordination en retour* (back - coordination) impliquant les interactions entre les orbitales occupées de l'accepteur et les orbitales vides du donneur. C'est pourquoi, DEWAR préfère le terme *complexe π* au terme *complexe par transfert de charge*.

Si les interactions entre donneur et accepteur sont faibles, l'énergie de transition ΔE_0 , pour la première bande de transfert de charge, est donnée par la relation :

$$\Delta E_0 = I_D - E_A + \text{constante} \quad (24)$$

où I_D est le potentiel d'ionisation du donneur (correspondant à l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée) et E_A , l'affinité électronique de l'accepteur (correspondant à l'énergie de l'orbitale vi-

de la plus basse]. Avec le même accepteur et des donneurs différents, ΔE_0 varie linéairement avec le potentiel d'ionisation du donneur (118).

Dans la méthode des orbitales moléculaires, l'équation (24) est remplacée par une relation plus générale :

$$\Delta E_{ij} = D_i - A_j + \text{constante} \quad (25)$$

où ΔE_{ij} est l'écart énergétique correspondant à une transition de transfert de charge, D_i étant l'énergie de l'orbitale occupée "i" du donneur et A_j , l'énergie de l'orbitale vide "j" du donneur, entre lesquelles s'effectue la transition. Cette relation est équivalente à la relation (24) pour la première bande de transfert de charge.

Si l'équation (25) est valable, on peut prévoir les énergies des transitions de transfert de charge par la théorie des orbitales moléculaires. Ainsi, l'énergie de la première bande de transfert de charge pour différents donneurs et un accepteur donné est une fonction linéaire de l'énergie des orbitales les plus élevées des donneurs.

La mesure expérimentale des fréquences de la première bande d'une série de complexes formés entre un même accepteur et divers donneurs, permet d'évaluer l'énergie des orbitales les plus hautes des donneurs.

Ces hypothèses ont été vérifiées pour les complexes formés par le trinitrobenzène et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (15) par DEWAR lui-même et par BHATTACHARYA et BASU (26) pour les complexes iode-hydrocarbures aromatiques.

A la suite de cette étude, DEWAR constate que ces complexes sont en réalité de faibles complexes de polarisation pour lesquels chaque composant conserve sa structure électronique. Il en conclut que le terme *complexe par transfert de charge* ne convient pas, puisqu'il implique un changement notable dans la structure des composants. Il a développé (27) cette théorie pour les composés hétérocycliques borés et a déterminé les divers paramètres nécessaires au calcul d'orbitales moléculaires.

III - DISCUSSION -

La notion de *complexes par transfert de charge*, introduite par MULLIKEN (^{2a})(^{2c}), a été utilisée pendant de nombreuses années et souvent mal interprétée. La confusion provient du fait que MULLIKEN reliait les complexes pour lesquels il observait une bande de transfert de charge, aux complexes donneur-accepteur. Les complexes de ce type ont été appelés *complexes par transfert de charge* et presque tous les auteurs considèrent que le transfert de charge est le facteur responsable de la liaison entre les composants.

Dans un article de 1965 (¹⁶), DEWAR s'est proposé d'élucider les structures des complexes faibles formés par l'association de composés organiques aromatiques ou non saturés. Les complexes résultant sont décrits comme des *complexes moléculaires π* .

L'existence d'un spectre de transfert de charge pour une solution de deux composants D et A, ne prouve pas qu'il y ait formation d'un complexe et de même, si un complexe (D-A) est formé, l'apparition d'un spectre de transfert de charge ne signifie pas que le transfert de charge joue un rôle déterminant dans la liaison.

Il peut y avoir trois sortes d'interactions :

a) Dans le cas de molécules polaires, ce sont des interactions purement électrostatiques, c'est-à-dire des forces dipôle-dipôle.

b) Dans le cas où l'une des molécules est polaire, ce sont des forces dues à la polarisation électrostatique de la seconde molécule, c'est-à-dire des forces dipôle-dipôle induit.

c) Dans le cas où aucune des molécules n'est polaire, ce sont des forces dues à une attraction électrostatique instantanée, provoquée par un rapprochement électronique (forces de dispersion de HEITLER-LONDON).

Cette classification des interactions en trois catégories est identique à la classification que l'on peut faire si on traite le complexe (D-A) par la théorie des perturbations. On étend la fonction d'onde du complexe aux fonctions d'onde correspondant aux états possibles d'un système idéal (D+A) pour lequel les deux composants sont indépendants l'un de l'autre ; on calcule les coefficients des différents termes et leur contribution à l'énergie totale d'interaction.

Le traitement des perturbations du premier ordre néglige les variations de la fonction d'onde du système perturbé, l'énergie étant calculée en utilisant la fonction d'onde non perturbée avec l'hamiltonien perturbé. Dans ce cas, la contribution à l'énergie de liaison pour (D-A) correspond aux simples interactions électrostatiques, cas (a).

Les perturbations du second ordre correspondent aux perturbations de la fonction d'onde à l'état fondamental ; en termes physiques, ceci est équivalent à une polarisation électrostatique mutuelle des composants D et A, cas (b), et aux interactions correspondant aux forces de HEITLER-LONDON, cas (c). Ces perturbations sont représentées par le mélange de la fonction à l'état fondamental du système non perturbé (D+A) et des fonctions représentant les états excités. Les états excités sont de deux sortes :

- des états localement excités du type (D^*+A) , $(D+A^*)$ où D^* et A^* représentent les états excités des molécules D et A isolées.

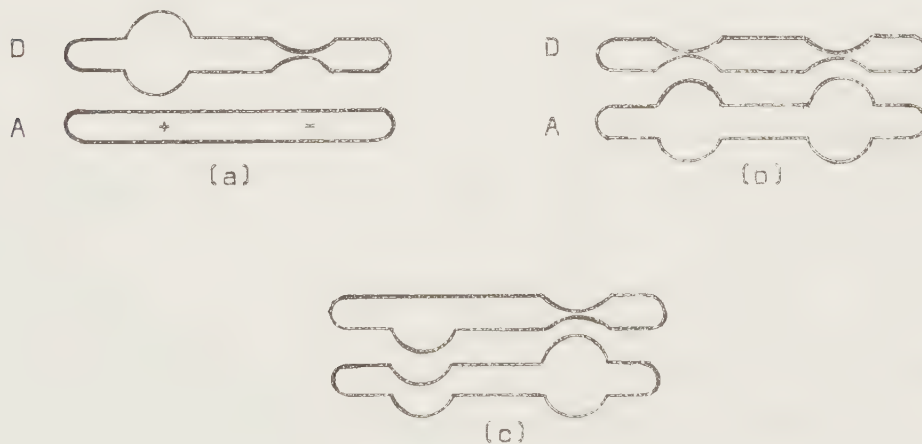
- des états de transfert de charge (D^++A^-) ou (D^-+A^+) où il y a échange d'électrons entre les composants.

La contribution d'un état excité donné "i" à la fonction d'onde perturbée est donnée par la relation :

$$\frac{P_{i0}}{E_0 - E_i}$$

où, E_0 et E_1 sont les énergies de l'état non excité ($D+A$) et de l'état excité, et P_{10} est une mesure de l'interaction entre ces états. La contribution des états excités est d'autant plus grande que la différence d'énergie ($E_0 - E_1$) est plus petite. Dans le cas des molécules non saturées, la principale contribution provient des états excités π , car leur énergie d'excitation est faible.

Considérons le mélange d'un état π localement excité (D^*+A) et d'un état fondamental ($D+A$). Dans la combinaison résultante, D reste neutre et le nuage d'électrons π reste symétrique au plan contenant les noyaux des atomes conjugués de D. Cependant, la distribution de charge parallèle à ce plan, est différente de la distribution à l'état non excité ($D+A$). En introduisant les structures de cette sorte, la polarisation des électrons π sera parallèle au plan nodal. Ceci est indiqué schématiquement dans la figure 3 (a) ; la polarisation des électrons π de D conduit à une attraction par empilement des charges positives en vis-à-vis des régions chargées négativement en A.



- Figure 3 -

Représentation des effets de polarisation
dans le complexe ($D-A$)

- (a) Polarisation représentée par les états localement excités.
- (b) Polarisation représentée par les états de transfert de charge.
- (c) Polarisation correspondant à tous les états.

Considérons, à présent, un second type de polarisation dans lequel il y a un déplacement général des électrons π de D à A ou de A à D. Un tel déplacement peut être expliqué en tenant compte des états de transfert de charge. Les contributions d'un état tel que $(D^+ + A^-)$ permettent à la densité électronique de rester inchangée dans la région entre D et A, mais augmentent la densité électronique des lobes π de A aux dépens des lobes π de D (Fig. 3 (b)). On considère aussi les états de transfert de charge du type $(D^- + A^+)$.

Cette discussion montre très clairement que les forces de transfert de charge ne sont pas différentes des interactions de *VAN DER WAALS*, ce que n'avaient pas vu certains chimistes. Cette interprétation erronée est due au fait que *MULLIKEN* a utilisé la résonance pour représenter les forces de transfert de charge. Il représente le complexe formé entre D et A comme un hybride de l'état fondamental $(D + A)$ et de l'état de transfert de charge $(D^+ + A^-)$, mais n'introduit pas les contributions des états localement excités tels que $(D^* + A)$ ou $(D + A^*)$.

La séparation des forces de *VAN DER WAALS* en plusieurs contributions est naturellement artificielle ; néanmoins, il peut être utile d'envisager les cas pour lesquels l'une ou l'autre de ces contributions est prédominante. Ainsi, les forces entre les petites molécules fortement polaires (oxyde de triméthylamine, par exemple) peuvent être convenablement décrites par des attractions dipôle-dipôle et les forces entre des molécules saturées neutres sont décrites par des forces de dispersion. Dans ce sens, il sera commode de distinguer les cas où la liaison est due principalement aux forces de transfert de charge. L'expression *complexe donneur-accepteur* semble préférable à l'expression *complexe par transfert de charge*. Cette dernière expression a souvent été appliquée dans le cas où un complexe présente un spectre de transfert de charge et souvent pour des systèmes où la nature de la liaison est tout à fait incertaine.

Plusieurs chimistes organiciens ont attribué le changement de coloration qui accompagne la formation des complexes moléculaires π à un changement de la liaison chimique ; cependant, dans la plupart des

cas, il est difficile de concevoir une liaison ordinaire entre les composants et, d'autre part, la chaleur de formation pour de tels complexes est faible par rapport aux forces des liaisons chimiques. Le mérite de *MULLIKEN* a été de faire ressortir un mécanisme par lequel des profonds changements peuvent apparaître dans l'absorption de lumière sans qu'il y ait modification de la structure moléculaire.

Il y a plusieurs années, *BRIEGLER* avait montré que la chaleur de formation des complexes est de l'ordre de grandeur de celle à laquelle on s'attend pour les complexes de *VAN DER WAALS*, formés par des molécules largement polarisables. Ce travail n'a pas reçu l'attention qu'il méritait et beaucoup de chimistes pensent encore que les forces de dispersion et les forces multipôle-multipôle induit, sont trop faibles pour rendre compte de la liaison dans les complexes de cette sorte.

Il est vrai que presque tous les complexes moléculaires π connus, présentent une importante absorption de *transfert de charge*, on peut penser que le terme *complexe par transfert de charge* est appliqué uniquement pour signaler ce fait, sans tenir compte de la nature des forces de liaison.

Dans un travail récent, *MULLIKEN* ⁽²⁹⁾ préfère considérer les complexes moléculaires π comme une sous-division de la classification générale des complexes donneur-accepteur. Cependant, le terme *complexe donneur-accepteur*, utilisé pour désigner un transfert de charge de D à A ou de A à D, peut provoquer des malentendus car il implique un complexe dans lequel la liaison est essentiellement dative.

En résumé, on ne parlera de *complexe par transfert de charge*, que pour décrire les systèmes dans lesquels on a démontré que le transfert de charge est prédominant.

Très récemment, *MALRIEU et CLAVERIE* ⁽³⁰⁾ ont fait une mise au point sur le rôle du transfert de charge dans l'état fondamental des complexes moléculaires. Ils jugent l'interprétation de *MULLIKEN* correcte, mais lui reprochent d'effectuer une interaction de configuration

limitée aux deux états singulets les plus bas, l'état fondamental et l'état excité de transfert de charge. La théorie de *MULLIKEN* ne fait pas ressortir que l'existence et le rôle du transfert de charge dans l'état fondamental sont deux choses bien différentes. Par des études théoriques et expérimentales, ces deux auteurs soulignent que, malgré l'apparition d'un spectre de transfert de charge, il existe des effets de polarisation, de dispersion et de transfert de charge ; il n'y a aucune raison, a priori, pour que l'un de ces effets soit inexistant. De même, théoriquement, la définition de la notion de transfert de charge leur pose quelques problèmes ; c'est pourquoi, ils supposent que les orbitales atomiques de D ont une densité de probabilité faible dans la région de l'espace occupée par A et inversement. Quand ils parlent de polarisation et de transfert de charge, ils entendent états monoexcités propres aux sous-systèmes (dont la fonction d'onde a une valeur faible dans la région de l'espace de l'autre sous-système) et états monoexcités construits à l'aide d'orbitales de l'autre système. Ils préfèrent alors parler de polarisation restreinte et de transfert de charge. Ils ont démontré qu'il existait des raisons théoriques pour considérer que le transfert de charge doit être a priori d'un poids plus faible que la polarisation ou la dispersion.

En conclusion, il semble que la plupart des effets attribués au phénomène de transfert de charge jusqu'à présent, soient plutôt dus à des effets de polarisation ou, du moins, en partie, aux effets de polarisation.

Si le rôle du transfert de charge est vraiment minime à l'état fondamental, nous essaierons de déterminer quel est son rôle à l'état excité.

IV - HYPOTHESES de SZENT-GYÖRGYI -

Devant les nombreuses difficultés rencontrées pour interpréter la formation et la stabilité des complexes, SZENT-GYÖRGYI (¹⁸) a été amené à formuler de nouvelles hypothèses.

Comme nous venons de le voir, les forces de transfert de charge sont, en règle générale, insuffisantes pour maintenir deux molécules ensemble, le transfert de charge n'apparaissant que dans le cas où les deux orbitales interagissant se recouvrent, ce qui exige la proximité des deux molécules.

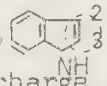
La littérature divise les réactions de transfert de charge en deux groupes. Dans le premier, deux molécules possédant un système d'électrons π plus ou moins étendu (les hydrocarbures aromatiques, par exemple) interagissent, le système π de D donnant un électron à celui de A. L'exemple classique de cette interaction est la formation de la quinhydrone à partir de l'hydroquinone (D) et de la quinone (A).

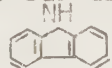
Dans le second groupe de réactions, un seul atome possédant une paire d'électrons sert de donneur, tandis que certains atomes agissent comme des accepteurs avec leurs orbitales vacantes.

La réaction de transfert de charge dépend de la tendance générale des molécules D à se séparer d'un de leurs électrons. Cette tendance est exprimée par le potentiel d'ionisation "P", calculé par FULMAN ; "P" exprime l'énergie de l'orbitale occupée la plus élevée et est une fonction linéaire du potentiel d'ionisation.

SZENT-GYÖRGYI (³¹) observe que, dans certains cas, il apparaît un transfert de charge plus important que celui qui devrait exister en tenant compte des valeurs P.

Il existe, par exemple, entre les indoles et les flavine mononucléotides (FMN), un très fort transfert de charge, qui ne devrait pas exister si on se réfère à la valeur P. Si FMN est remplacé par une série d'accepteurs π (³²), comme le sym-trinitrobenzène, on trouve alors que

les indoles réagissent en accord avec leur valeur P. Cependant, lorsque l'iode, I_2 , est utilisé comme accepteur, on obtient une violente réaction inattendue, qui se déclenche elle-même, à la suite de la formation d'un complexe par transfert de charge. Les calculs de PULLMAN (³³) montrent que les atomes C de l'indole en position 2 et 3, , ont une grande densité électronique ; ils possèdent donc une charge négative élevée. Il semble possible que, dans ce cas, le transfert de charge observé soit dû à une interaction de la molécule I_2 avec l'un ou l'autre de ces atomes de carbone.

Cette hypothèse a pu être vérifiée. Ainsi, le carbazol ne donne aucune réaction avec I_2 . En effet, le carbazol, qui est meilleur donneur que l'indole si on se base sur les valeurs P, possède deux atomes de carbone en position 2 et 3, , qui ont perdu leurs charges négatives. L'expérience montre effectivement qu'il n'y a pas de transfert de charge.

Comme l'ont montré M. et Mme PULLMAN (³⁴), les hydrocarbures aromatiques cancérigènes, tels que le 9,10-diméthylbenzanthracène possèdent aussi une paire d'atomes de carbone chargés négativement dans leur région K. Ainsi, ces hydrocarbures devraient donner un transfert de charge avec I_2 , contrairement aux hydrocarbures qui ont des valeurs P semblables, mais pas de région K. Les expériences montrent que tous les composés cancérigènes étudiés réagissent avec I_2 , alors que les homologues non cancérigènes (³⁵) sont inertes. Ceci suggère que la cancérisation peut être reliée à la faculté de la molécule d'engager un électron dans une *interaction localisée*. Pour les composés cancérigènes, cette interaction localisée est favorisée par des faibles valeurs de P.

On déduit de tout ceci, qu'en plus des deux classes d'interactions définies ci-dessus, il existe un troisième groupe de complexes par transfert de charge pour la formation duquel un des antagonistes intervient par une interaction localisée d'électrons π . De même que les donneurs, les accepteurs possédant des atomes déficients en électrons, favorisent un transfert localisé d'électrons.

On peut distinguer entre une *interaction* π - π dans le sens de *DEWAR* (³⁶) (dans laquelle un système π interagit avec un autre système π , les deux molécules formant un complexe planaire) et un *transfert localisé*, dans lequel un système π donne un électron à un autre système π dans une interaction localisée prenant place à des points spécifiques de l'une ou de l'autre, ou encore des deux molécules.

La figure 4 résume le résultat des expériences effectuées avec quelques donneurs et accepteurs. Les donneurs sont représentés dans la ligne horizontale supérieure, les accepteurs dans la colonne gauche verticale. Les atomes de carbone réagissant sont entourés de pointillés.

L'iode donne une forte interaction avec l'indole et le 1,2-diméthylbenzanthracène et rien avec le carbazol.

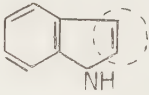
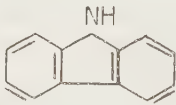
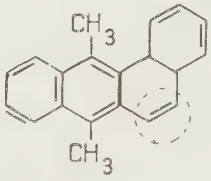
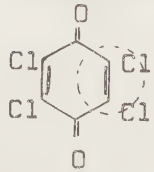
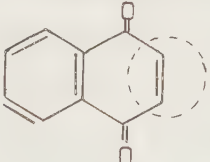
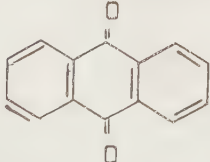
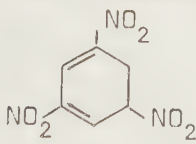
L'anhydride maléique possède deux atomes de carbone déficients en électrons. L'expérience montre que ses réactions sont semblables à celles de l'iode.

Les quinones doivent être capables d'agir aussi bien dans une interaction π - π , que localement, puisqu'elles ont des atomes de carbone déficients en électrons. La *p*-quinone présente un comportement mixte, mais le chloranile, avec sa paire d'atomes très positive, présente une tendance pour une interaction localisée. Cette tendance est même très forte pour le bromanile qui comme l'a montré *FUJIMORI*, forme avec l'indole un complexe par transfert de charge qui a deux maxima d'absorption, l'un correspondant probablement à une interaction π - π , l'autre à une interaction localisée.

Pour la naphtoquinone, la situation semble très nette.

Par contre, l'anthraquinone a un comportement identique à celui de l'indole et du carbazol. Il agit comme un accepteur π .

Le dernier des donneurs, le sym-trinitrobenzène agit comme un accepteur π et se comporte de manière identique avec l'indole et le carbazol.

Donneurs Accepteurs	Indole	Carbazol	1,2-Diméthylbenzanthracène
			
I ₂	+++	0	+++
Anhydride maléique 	+	0	+
Chloranile 	++	+	+++
Naphtoquinone 	+	0	+
Anthraquinone 	+	+	++
Sym-trinitrobenzène 	++	++	+++

- Figure 4 -

Le transfert d'électrons entre deux atomes ne semble donc pas être dû uniquement au potentiel d'ionisation, mais dépend aussi de la présence d'atomes ou de paires d'atomes déficients en électrons ou chargés négativement. Dans les structures pour lesquelles les molécules ont une orientation stérique fixe, le transfert de charge doit dépendre de la manière dont les deux molécules A et D sont orientées l'une et l'autre par rapport à leurs points réactifs. On conçoit facilement qu'une molécule étrangère, bloquant le point actif d'un émetteur d'électrons, peut rompre une chaîne de transfert d'électrons.

La théorie du transfert localisé d'électrons a plusieurs avantages. Elle contribue à la faillite du concept strictement moléculaire des structures biologiques et elle souligne l'importance de la structure électronique des molécules. Cette conception peut permettre d'expliquer certains phénomènes en chimie biologique.

DEUXIEME PARTIE

LES BANDES MULTIPLES DE TRANSFERT DE CHARGE

LES BANDES MULTIPLES DE TRANSFERT DE CHARGE



I - INTRODUCTION -

De la première partie, il ressort que l'apparition d'une bande de transfert de charge n'est pas forcément la preuve de l'existence d'un complexe. De plus, dans certains cas, il apparaît non pas une mais deux bandes de transfert de charge. Différents auteurs se sont penchés sur le problème, sans toutefois arriver à un résultat définitif.

Pour certains, l'existence d'une double bande caractérise la formation de deux complexes isomères, tandis que pour d'autres, deux orbitales du donneur participent à deux transitions différentes. On peut, encore, supposer l'existence de plusieurs sites sur le donneur, ou bien envisager, en plus d'une interaction entre la totalité des nuages électroniques π , une interaction faisant intervenir une partie seulement de ces nuages, aussi bien pour le donneur que pour l'accepteur, comme le suggère SZENT-GYÖRGYI. Différents niveaux excités du complexe peuvent également être à l'origine de ces doubles bandes.

Nous constatons donc qu'il y a encore, à l'heure actuelle, une grande confusion dans ce domaine. C'est pourquoi, il nous a paru très important, pour déterminer avec le moins d'incertitude possible, la valeur des constantes de formation des complexes présumés, de connaître auparavant le nombre réel de complexes existant en solution, si plusieurs complexes il y a. C'est pour cela, qu'avant de présenter une méthode de calcul des constantes de formation, nous allons poser le problème des doubles bandes, en tenant compte des différentes interprétations, afin d'essayer d'éclaircir ce phénomène.

BRIEGLER et CZEKALLA qui ont fourni un travail considérable concernant les complexes par transfert de charge, tant en absorption qu'en fluorescence, à température ambiante qu'à basse température, ont tenté de déceler, en collaboration avec *REUSS* (¹²), la raison pour laquelle ils observent, dans certains cas, deux ou même trois bandes de transfert de charge. En considérant l'équation :

$$h\nu_{CT} = I - E_A - E_C \quad (26)$$

où I est l'énergie d'ionisation du donneur, E_A l'affinité électronique de l'accepteur, E_C l'énergie de liaison coulombienne du complexe à l'état excité, ils envisagent trois possibilités :

a) Existence de deux énergies d'ionisation du donneur, l'énergie la plus élevée donnant la bande située vers les plus courtes longueurs d'onde.

b) Deux affinités électroniques de l'accepteur (formation d'un anion accepteur excité).

c) Deux énergies coulombiennes différentes. Ceci suppose qu'il existe deux complexes isomères avec des orientations différentes des deux composants l'un par rapport à l'autre.

Ils acceptent, avec *ORGEL* [37], l'explication (a) pour les complexes π avec des benzènes substitués comme donneurs : les deux bandes de transfert de charge sont attribuées au fait que l'électron transféré provient d'un des deux niveaux créés lorsque la dégénérescence du niveau E_{1g} du cation benzène est détruite par substitution. Il s'ensuit que la différence entre les deux maxima dépend de l'espèce, du nombre et de la position des substituants. Ainsi, par exemple, pour un nombre et une position identiques, les substituants se classent dans l'ordre suivant : CH_3 , NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Par contre, l'attribution d'une double ou triple bande dans le cas d'hydrocarbures aromatiques non substitués comme donneurs leur semble moins évidente. C'est pourquoi, ces auteurs ont étudié le comportement de la double bande pour un accepteur déterminé et différents donneurs, en fonction de la température et du solvant. Il résulte de toutes ces études que la forme du spectre de transfert de charge ne dépend que très peu de l'accepteur. De même, la différence $\Delta\nu$ entre les deux maxima est indépendante de l'accepteur, ainsi que le rapport entre les coefficients d'extinction.

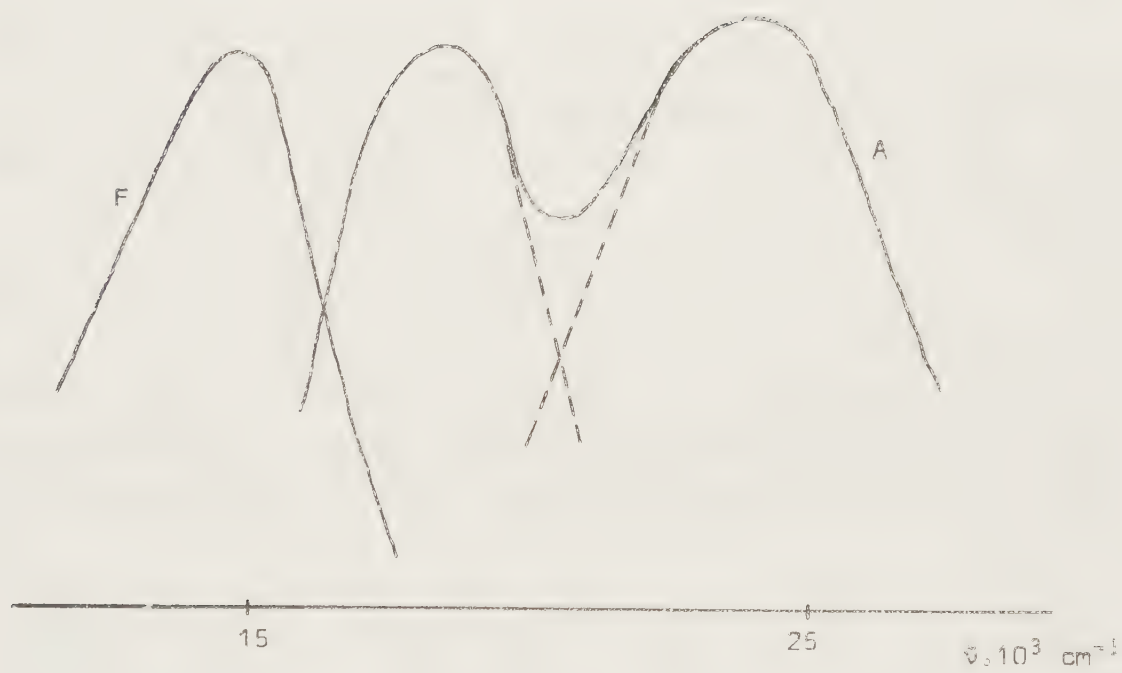
D'autre part, l'aspect du spectre (nombre, intensité et $\Delta\nu$ des bandes) dépend fortement du donneur. Il existe une relation entre le nombre de bandes et la symétrie du donneur. Les complexes d'hydrocarbures à grande symétrie (benzène, coranène) n'ont qu'une bande de transfert de charge, tandis que les complexes d'hydrocarbures de symétrie D_{2h} ont, pour la plupart, deux bandes (naphtalène, biphenyle, stilbène) et si la symétrie du donneur est encore plus basse, il apparaîtra trois bandes. Avant de tirer une conclusion définitive de leurs résultats, ils se sont assurés qu'il ne pouvait y avoir des complexes isomères, en étudiant l'effet du solvant et de la température sur la double bande.

Selon ces auteurs, les différentes bandes de transfert de charge correspondent à un transfert d'électrons accompagné d'une excitation du cation. Dans ce cas, les écarts énergétiques entre la deuxième

et la première bandes représentent approximativement les première et deuxième énergies d'excitation du donneur. L'observation d'une seule bande serait due au fait que le premier état excité de l'anion est si élevé qu'une deuxième bande éventuelle ne se trouverait que dans le domaine propre des composants.

L'interprétation de *PROCHOROW* (³⁸) se rapproche beaucoup de celle de *BRIEGLEB et CZEKALLA*. En utilisant le tétracyanoéthylène comme accepteur, il observe à son tour un double maximum avec le naphthalène ou le para et l'ortho-xylène comme donneurs. Toutes les mesures sont faites dans un mélange méthylcyclohexane-isopentane, à la température de l'azote liquide. Ce double maximum serait le résultat d'une transition de l'état fondamental du complexe aux deux états excités correspondant aux potentiels d'ionisation I_1 et I_2 du donneur. La fluorescence obtenue est alors l'image-miroir de la bande d'absorption située vers les grandes longueurs d'onde (Fig. 5). Ce résultat est en bon accord avec l'hypothèse de deux états électroniques différents, la désactivation sans radiation du niveau le plus élevé au plus bas, apparaissant avec une grande probabilité.

Par l'étude photosélective des complexes par transfert de charge, en collaboration avec *TRAMER*, *PROCHOROW* (³⁹) arrive aux mêmes conclusions que ci-dessus. Les deux auteurs travaillent aussi à très basse température, c'est-à-dire à 77°K. Les deux bandes correspondent aux transitions de deux états de transfert de charge se recouvrant partiellement et comprenant différentes orbitales du donneur (orbitales b_1 et b_2 des xylènes, par exemple). La grande efficacité d'une transition sans radiations de l'état de transfert de charge le plus élevé vers le plus bas, prouve que le double maximum n'est pas une superposition des spectres des différents isomères, mais caractérise réellement une molécule du complexe.



Spectres de fluorescence et d'absorption
du complexe tétracyanoéthylène-naphtalène

L'hypothèse qui semble avoir recueilli le plus de voix est, sans aucun doute, celle préconisant l'existence de plusieurs complexes isomères. Parmi les différents auteurs partisans de cette explication, nous citerons entre autres *VOIGT*, *LEPLEY*, *ZWEIG*, *BRYCE-SMITH* et ses collaborateurs.

VOIGT (⁴⁰) trouve ses arguments dans la théorie d'*ORGEL* (³⁷), en utilisant les complexes tétracyanoéthylène-benzènes substitués. Si I_B est le potentiel d'ionisation du benzène et si I_1 et I_2 sont les deux potentiels d'ionisation des molécules substituées, on a la relation :

$$I_{1,2} = I_B - n\gamma_S - p_{1,2}\epsilon_S \quad (27)$$

où n est le nombre de substituants S .

ϵ_S et γ_S sont les paramètres résultant de la perturbation provoquée par S . Ils dépendent de la nature des substituants. ϵ_S se rapporte à l'interaction des substituants avec le système d'électrons π du cycle, tandis que γ_S décrit l'interaction des substituants avec le système d'électrons σ .

$p_{1,2}$ sont les constantes dépendant de n et des positions relatives des substituants.

En supposant que I_D , potentiel d'ionisation vertical du donneur, soit la seule variable pour les complexes par transfert de charge formés à partir d'un même accepteur et de différents donneurs, on peut écrire :

$$h\nu_{1,2} \approx I_{1,2} = I_B - n\gamma_S - p_{1,2}\epsilon_S \quad (28)$$

De cette équation, on tire les conclusions suivantes :

a) Deux bandes de transfert de charge apparaissent si $p_1 \neq p_2$. Pour $p_1 = p_2$, on n'en observe qu'une.

b) Si $p_{1,2} = 0$, l'énergie de transfert de charge sera très voisine de celle qu'aurait le complexe avec le benzène comme donneur, puisque γ_S est très faible devant ϵ_S .

c) La distance entre les bandes sera plus grande pour les donneurs disubstitués en para et tétrasubstitués symétriquement.

d) La séparation du niveau E_{1g} du benzène,

$$h\nu_{1,2} - h\nu_{\text{benzène}} \approx I_{1,2} - I_B = -n\gamma_S - p_{1,2}\epsilon_S$$

augmente lorsque les propriétés de donneur du substituant augmentent, puisqu'elle dépend de la grandeur du paramètre d'interaction ϵ_S . On classe les substituants ainsi : $H < CH_3 < OH < OCH_3 < NH_2 < NHCH_3 < N(CH_3)_2$. La valeur de $p_{1,2}$ est indépendante de la nature des substituants, mais caractérise leur nombre et leur position relative.

S'il y a plusieurs substituants sur le cycle, la relation (27) devient :

$$I_{1,2} = I_B - \sum_i n_i \gamma_{Si} - p_{1,2} \bar{\epsilon}_S \quad (29)$$

$\bar{\epsilon}_S$ est la valeur moyenne des ϵ_S pour les différents substituants.

L'équation (28) n'étant valable que lorsqu'il y a n substituants identiques, il faut écrire une nouvelle équation rendant compte de l'énergie de transfert de charge, si les substituants sont différents,

$$h\nu \approx I_{1,2} = I_B - \sum_i n_i \gamma_{Si} - p_{1,2} \bar{\epsilon}_S \quad (30)$$

Ceci permet à *VOIGT* d'affirmer que les deux bandes de transfert de charge résultant de l'ionisation du donneur par transfert de l'électron à partir des deux niveaux les plus élevés du benzène substitué, sont associées à deux configurations isomériques du complexe. On suppose que l'électron aboutit toujours dans la même orbitale vide la plus basse de l'accepteur.

LEPLEY (⁴¹) s'est intéressé à ce problème pour les complexes tétracyanoéthylène-dérivés méthylés du naphtalène (⁴²). En appliquant la théorie des perturbations, il montre que le transfert d'électron responsable de la seconde bande se fait entre l'avant dernière orbitale occupée du donneur et l'orbitale vide la plus basse de l'accepteur. De plus, l'orientation des molécules impliquées dans l'interaction, est différente si la première et la seconde bandes d'absorption sont des transitions permises.

Les multiples bandes de transfert de charge résultent ou bien d'une transition $n \rightarrow \pi^*$ ou bien d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans la plupart des hydrocarbures aromatiques substitués (⁴³). Seules les transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont possibles dans les complexes d'hydrocarbures polyaromatiques avec le tétracyanoéthylène et le chloranile comme accepteurs (⁴⁴)(⁴⁵). La localisation et l'intensité de ces bandes ne varient que très peu, par substitution (⁴⁵)(⁴⁶).

Dans le benzène, une faible perturbation du niveau dégénéré E_{1g} provoque un dédoublement fortuit, mais plus fréquemment un simple élargissement de la bande d'absorption. Le cas du naphtalène est plus clair. Il existe une différence notable de symétrie entre les orbitales occupées, la plus élevée et l'avant dernière. Cette différence se traduit par la séparation de la bande de transfert de charge en deux sous-bandes. La première bande résulte principalement de la substitution dans les positions 1, 4, 5 et 8, et la deuxième, de la substitution dans les positions 2, 3, 6 et 7. Après quelques considérations sur la symétrie des différentes orbitales moléculaires impliquées dans les transitions, LEPLEY tire la conclusion de ses observations. Ainsi, les intensités relativement égales des bandes qui sont indépendantes de la température pour le complexe naphtalène-tétracyanoéthylène, suggèrent qu'il peut y avoir des isomères de configuration ayant des chaleurs de formation équivalentes.

BRYCE-SMITH (⁴⁷) et ses collaborateurs ont eux aussi observé l'apparition d'une double bande dans certains cas, mais sont très indécis en ce qui concerne leur interprétation. Ils pensent que les causes sont différentes selon les accepteurs, le tétracyanoéthylène et l'anhydride maléique, par exemple. La théorie d'*OPGEL* (³⁷) qui expliquerait les deux maxima obtenus avec le tétracyanoéthylène dans le *p*-xylène semble faire défaut puisqu'elle prévoit aussi un dédoublement identique dans le cas du durène, ce qui n'a pas été décelé. Ils ne proposent rien de très précis pour remplacer les théories défailtantes et s'attachent un peu plus au cas du double maximum observé pour le système benzène-anhydride maléique. Ils éliminent, dans ce cas, l'hypothèse de deux complexes isomères à la suite d'études réalisées en résonance magnétique nucléaire et la possibilité d'une perte de dégénérescence des orbitales occupées les plus élevées du benzène, du fait que le dédoublement le plus grand est observé pour les complexes les plus faibles.

Il semble que la position du second maximum dépende très peu de la force du donneur, ce qui suggère que les absorptions ne correspondent pas à des transitions de transfert de charge (ou à des transitions $n \rightarrow \pi^*$ ayant un caractère de transfert de charge), mais plutôt à une absorption $n \rightarrow \pi^*$ de l'anhydride maléique. La bande $n \rightarrow \pi^*$ de l'anhydride non complexé est faible et très mal définie. *DAINTON* (⁴⁸) et ses collaborateurs ont donné une explication analogue pour les complexes SO_2 -oléfines.

ZWEIG (⁴⁶) est plus catégorique. Il attribue les deux bandes à un mélange de deux complexes par transfert de charge, isomères de configuration. Cette affirmation est le résultat d'études sur les complexes tétracyanoéthylène-benzènes substitués.

Très récemment, *MATSUO et AIGA* (⁴⁹) d'une part, ont étudié les complexes tétracyanoéthylène-trans-stilbène en solution et en milieu solide et *MATSUO et SHOENJI* (⁵⁰) d'autre part, les complexes tétracyanoéthylène-pyroles substitués et chloranile-pyroles substitués.

Les premiers constatent que les deux bandes de transfert de charge observées pour ces complexes se comportent différemment par l'introduction de substituants sur la molécule donneur. La première bande est toujours située vers les grandes longueurs d'onde, tandis que la seconde correspond à peu près à l'absorption du donneur, en l'occurrence, le trans-stilbène. L'explication proposée par ces auteurs est la suivante. Dans le cas d'un donneur possédant un long système conjugué d'électrons π , il existerait plusieurs sites qui peuvent être impliqués dans l'interaction avec un accepteur. Les complexes donneur-accepteur associés à ces différents sites donnent, par conséquent, différents spectres de transfert de charge. Les interactions moléculaires, autres que les forces de transfert de charge, sont très importantes pour déterminer la configuration du complexe en milieu solide et même en solution. L'importance relative des sites pour la formation du complexe dépend fortement de la nature du milieu et de la température.

Comme *LANG* ⁽⁵¹⁾ et *YOSHIDA et KOBAYASHI* ⁽⁵²⁾, *MATSUO et SHOSENJI* ⁽⁵⁰⁾ attribuent les deux bandes de transfert de charge observées pour les complexes chloranile-alkylpyroles à deux transitions électroniques entre les deux dernières orbitales occupées du donneur et l'orbitale vide la plus basse de l'accepteur.

SZENT-GYÖRGYI ⁽³¹⁾ préconise une interaction localisée des électrons π pour la formation du complexe. Sa théorie ayant été développée en détail dans la première partie, nous n'y reviendrons pas.

Après un aperçu rapide sur les différentes théories qui existent de nos jours, souvent contradictoires entre elles, nous constatons que le problème reste entier. Nous allons donc tenter, à notre tour, de trouver, dans la mesure du possible, l'explication la plus plausible. Bien entendu, nous n'avons pas la prétention d'arriver à une conclusion définitive, mais peut-être, nos observations permettront-elles de trancher dans un sens plutôt que dans l'autre. Nous pourrions ainsi aborder la détermination des constantes de formation de manière plus rigoureuse.

II - PARTIE EXPERIMENTALE -

Afin de mener à bien ce projet, nous nous sommes particulièrement intéressés aux spectres d'absorption des complexes présentant une double bande de transfert de charge.

Tous les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre "Spectralux 1800" S.A.F.A.S. qui permet de travailler aussi bien dans l'ultraviolet que dans le visible, c'est-à-dire de 1800 Å à 10800 Å. Les bandes de transfert de charge n'apparaissant généralement que dans le visible, nous avons utilisé une lampe au tungstène qui permet de balayer le domaine de longueurs d'onde de 3600 à 10000 Å.

L'intensité des spectres est relativement faible, ce qui exige l'utilisation de cuves ayant un chemin optique suffisamment grand, quatre centimètres par exemple. Ces cuves sont en quartz suprasil.

Parmi les composés étudiés, seuls les accepteurs forts, tels que le tétracyanoéthylène et le chloranile, permettent d'observer une double bande marquée. Le solvant utilisé est principalement le chloroforme, à cause de la très faible solubilité des composés organiques choisis.

A - COMPLEXES de DIFFERENTS DONNEURS avec le TETRACYANOETHYLENE -

Le pyrène, le naphthalène et le phénanthrène présentent, tous les trois, deux bandes de transfert de charge bien distinctes avec le tétracyanoéthylène.

Dans tous les cas, la concentration en tétracyanoéthylène est maintenue constante à 5.10^{-3} M/l, alors que la concentration en donneur varie.

1 - Tétracyanoéthylène-Pyrène -

Nous avons étudié, tout d'abord, le spectre du complexe en fonction de la concentration en pyrène.

Lorsque la concentration en pyrène est très faible, c'est-à-dire 10^{-3} M/l, nous observons un faible maximum aux environs de 4600 Å. Au fur et à mesure que la concentration augmente, il apparaît une seconde bande vers 7300 Å, d'intensité inférieure à la première. Pour (pyrène) = $6 \cdot 10^{-3}$ M/l, les deux bandes deviennent équivalentes en intensité. L'emplacement de cette seconde bande reste pratiquement identique pour toutes les solutions.

Par contre, le premier pic se déplace vers les grandes longueurs d'onde d'environ 350 Å lorsque la concentration en pyrène passe de 10^{-3} M/l à $9 \cdot 10^{-3}$ M/l. En effet, pour (pyrène) = 10^{-3} M/l, il se situe à peu près à 4700 Å. Il semble se stabiliser vers 4950 Å, à partir de (pyrène) = $6 \cdot 10^{-3}$ M/l.

Parallèlement à cette étude, nous avons comparé les spectres obtenus pour deux solvants différents, cyclohexane et chloroforme, lorsque (tétracyanoéthylène) = $5 \cdot 10^{-4}$ M/l et (pyrène) = $5 \cdot 10^{-2}$ M/l.

Nous observons une absorption plus importante dans le cas du cyclohexane. La double bande existe également dans les deux solvants, mais l'emplacement des maxima n'est pas identique. Nous appellerons λ_1 la longueur d'onde correspondant au maximum situé vers les plus grandes longueurs d'onde, l'autre maximum sera désigné par λ_2 .

Dans le cyclohexane : $\lambda_1 = 6800 \text{ Å}$
 $\lambda_2 = 4700 \text{ Å}$

Dans le chloroforme : $\lambda_1 = 7400 \text{ Å}$
 $\lambda_2 = 4980 \text{ Å}$

$$\begin{aligned} \text{D'où : } \Delta\lambda_{\text{cyclohexane}} &= 2100 \text{ \AA} \\ \Delta\lambda_{\text{chloroforme}} &= 2420 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La différence entre les deux $\Delta\lambda$ est de 320 Å. Nous constatons donc un resserrement des maxima dans le cyclohexane. D'autre part, nous avons $\Delta\lambda_1 = 600 \text{ Å}$ et $\Delta\lambda_2 = 280 \text{ Å}$; c'est donc le maximum situé vers les plus grandes longueurs d'onde qui est le plus affecté par la nature du solvant.

Nous avons reporté sur la figure 6 les spectres obtenus en fonction de la concentration en pyrène et sur la figure 7, les spectres du complexe en solution dans le chloroforme et dans le cyclohexane.

2 - Tétracyanoéthylène-Naphtalène -

Ce cas semble beaucoup plus simple. Dans tout le domaine de concentrations utilisé, c'est-à-dire $2 \cdot 10^{-3} \text{ M/l} \geq (\text{naphtalène}) \leq 2 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$, le spectre d'absorption présente deux maxima bien déterminés, l'intensité du premier étant légèrement supérieure à celle du second.

L'emplacement ne varie pratiquement pas, pour aucune des deux bandes.

Sur la figure 8, nous constatons que les maxima se trouvent vers 4350 Å et 5550 Å.

3 - Tétracyanoéthylène-Phénanthrène -

Les deux maxima observés sur la figure 9 sont beaucoup moins nets que pour le cas précédent. En effet, ils varient énormément en importance et en position selon la concentration en phénanthrène.

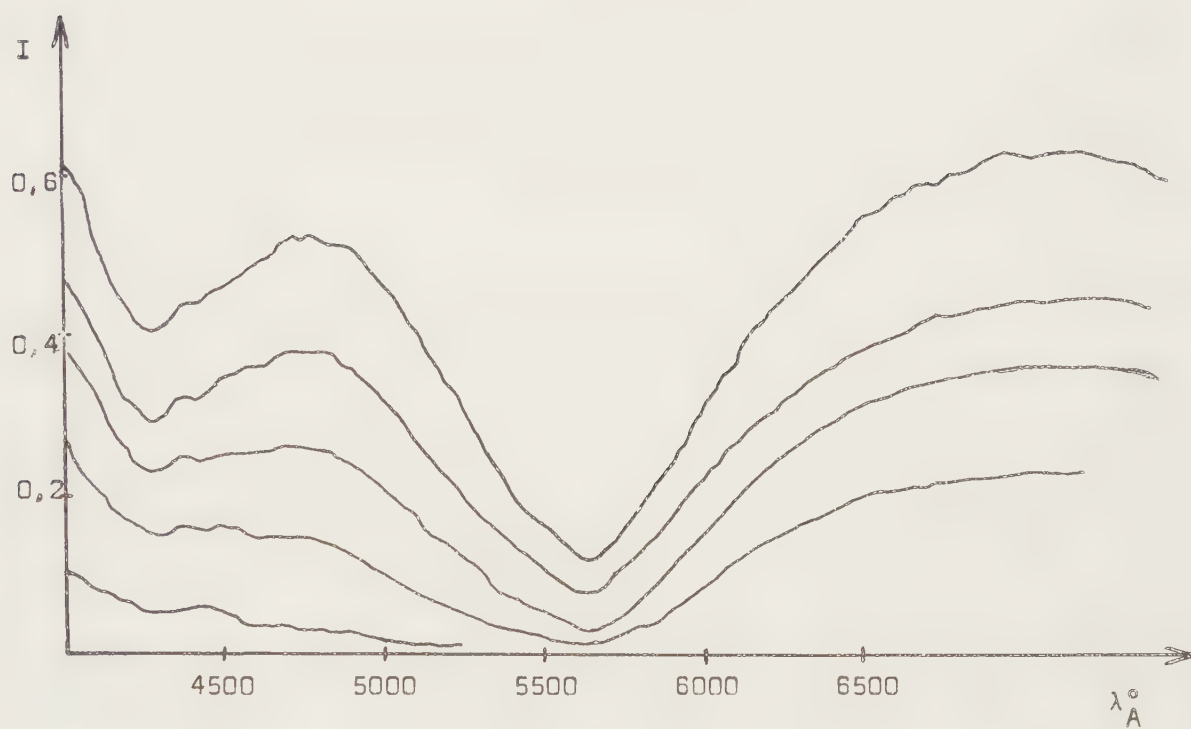
Pour (phénanthrène) = $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$, il existe une bande très élargie vers 5400 Å et un épaulement aux alentours de 6000 Å.

Lorsque (phénanthrène) $< 1,2 \cdot 10^{-2}$ M/l, l'épaulement observé devient à son tour une bande très élargie qui se déplace vers les grandes longueurs d'onde pour atteindre 6400 Å lorsque (phénanthrène) = 10^{-3} M/l, alors que la première bande s'élargit de plus en plus, tout en diminuant d'intensité, pour finalement disparaître.

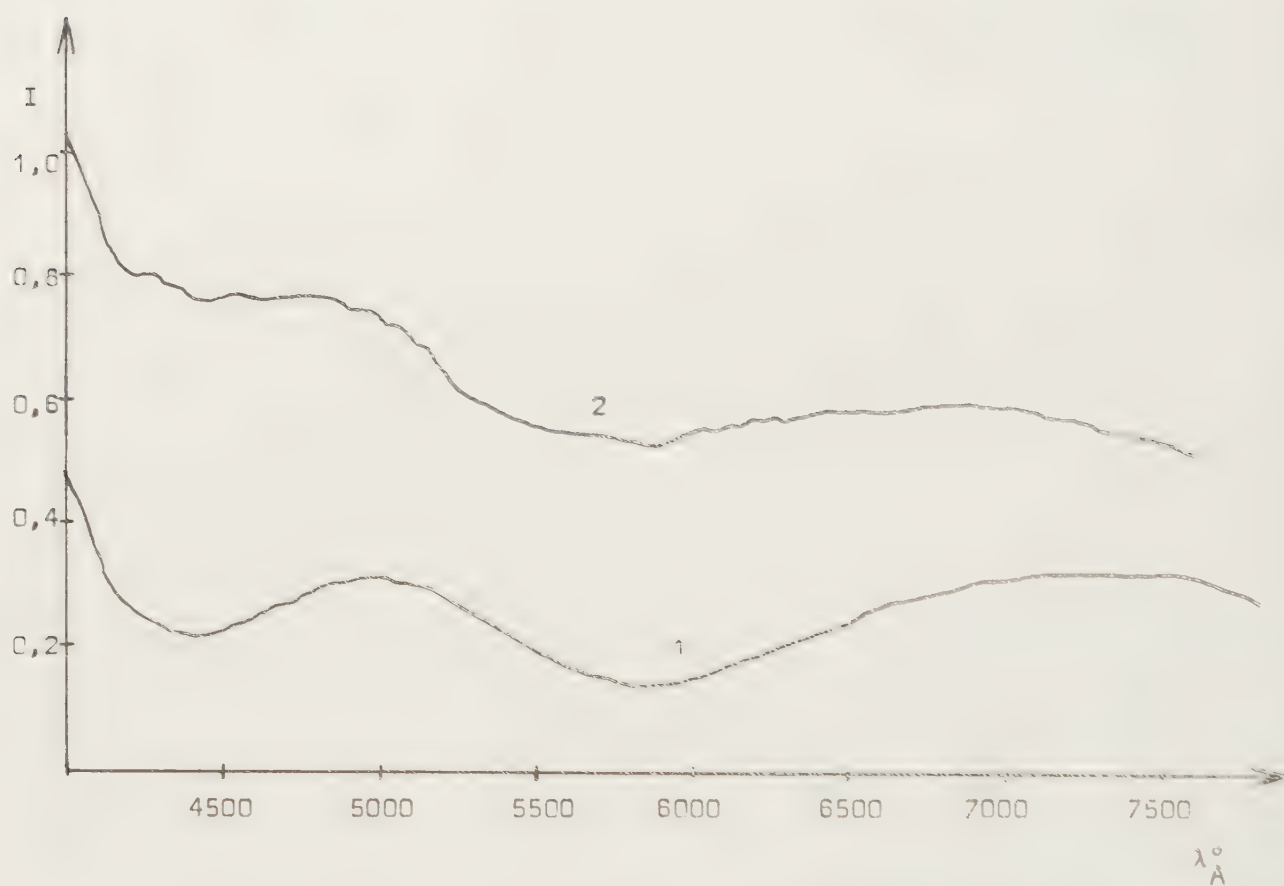
La première bande subit un léger déplacement vers les faibles longueurs d'onde lorsque la concentration en phénanthrène diminue, contrairement à ce qui se passe pour la seconde.

4 - Tétracyanoéthylène-1,2-Benzanthracène -

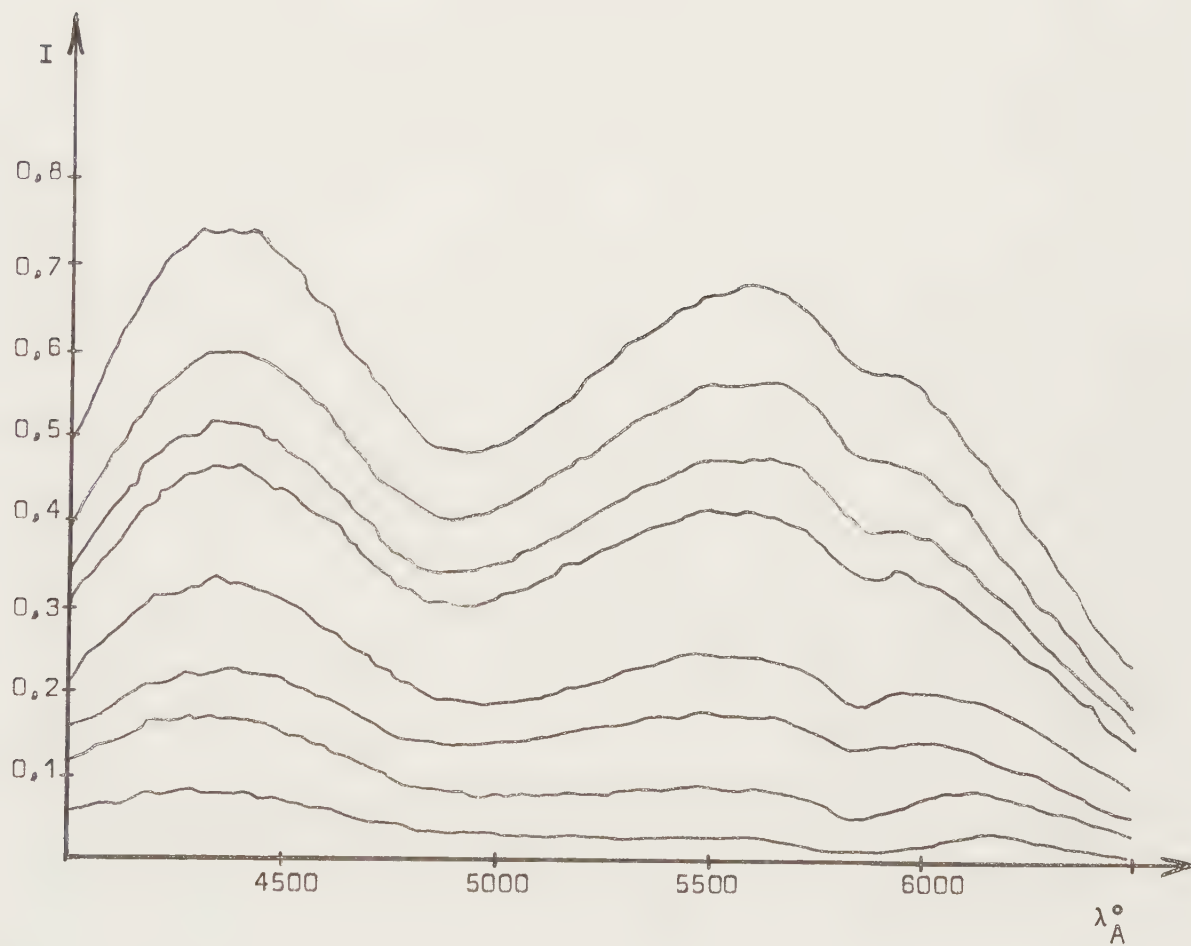
Ce complexe a été étudié en solution dans le chloroforme pour (tétracyanoéthylène) = $5 \cdot 10^{-3}$ M/l et (1,2-benzanthracène) = 10^{-2} M/l. Les deux maxima sont situés, l'un à 7100 Å et l'autre à 5500 Å (Fig. 10).



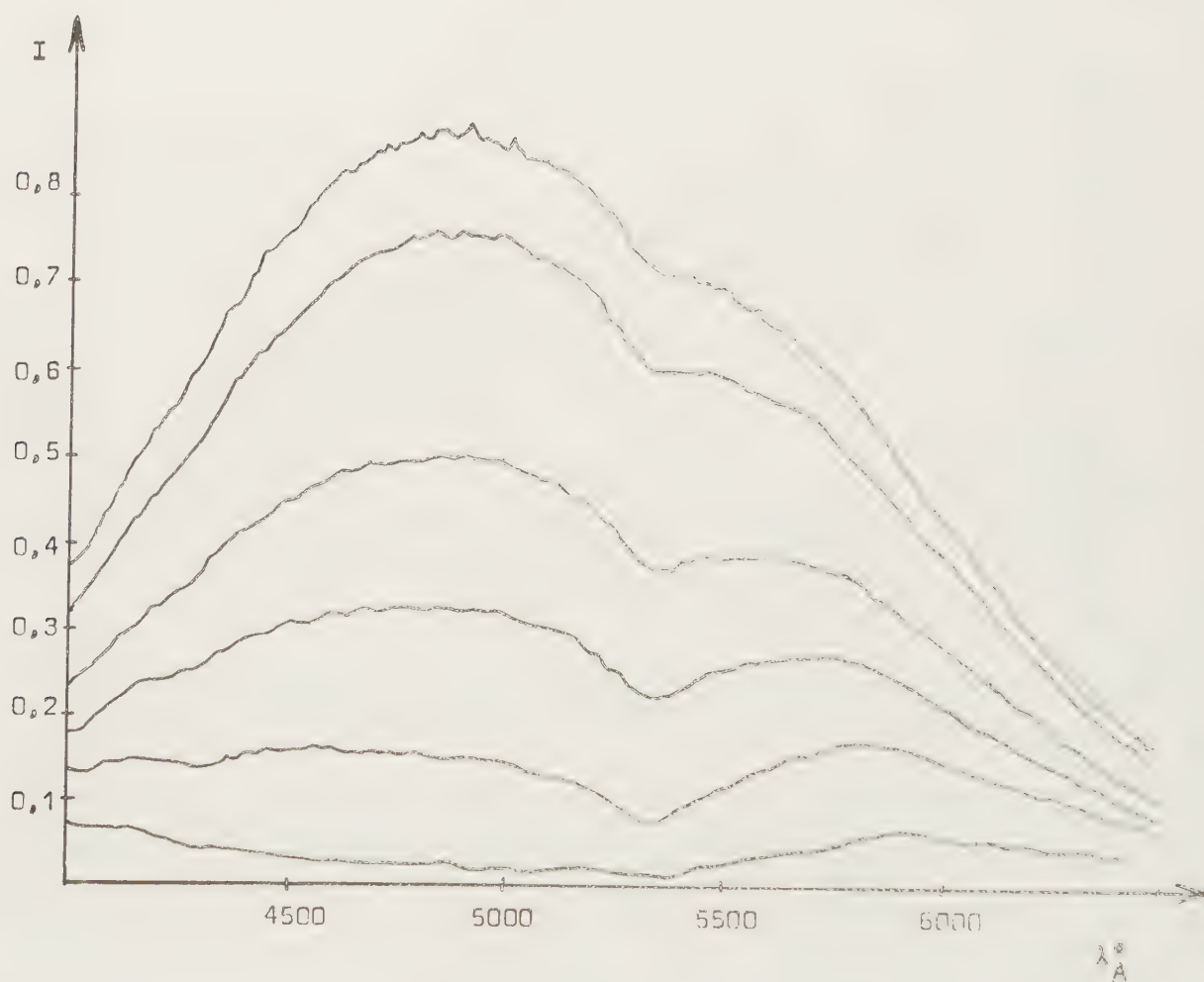
Spectre d'absorption du complexe
tétracyanoéthylène-pyrène en solution dans CHCl_3



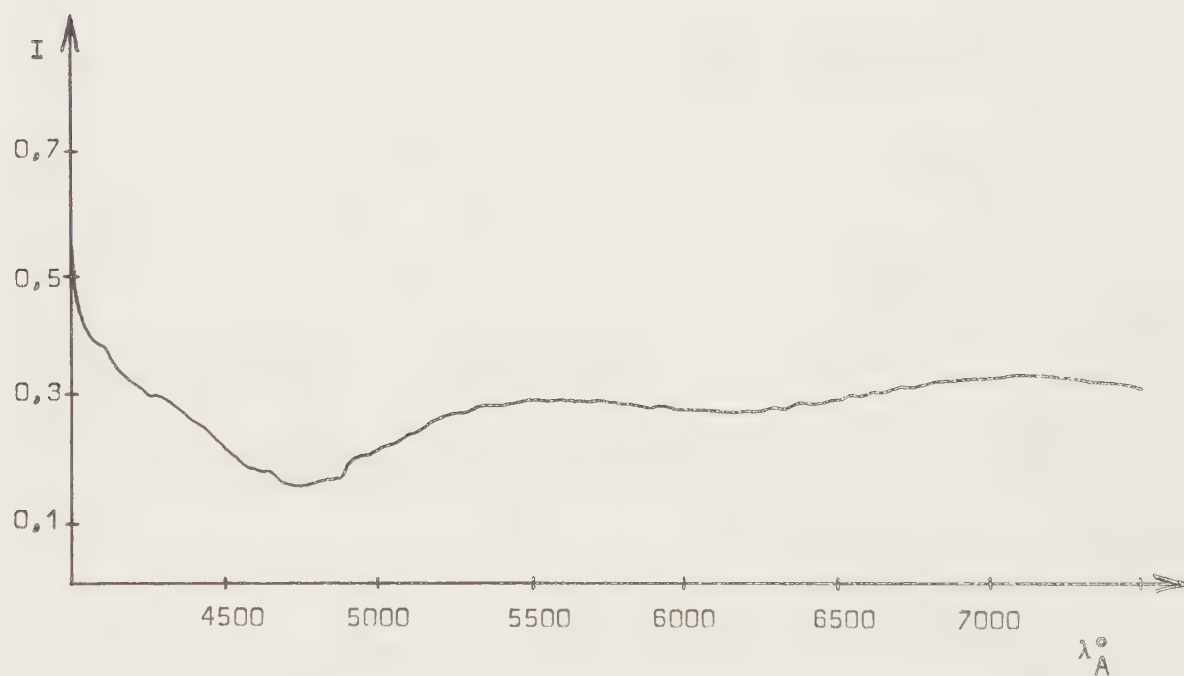
Spectre d'absorption du complexe tétracyanoéthylène-pyrène
1 - en solution dans CHCl_3
2 - en solution dans cyclohexane



Spectre d'absorption du complexe
tétracyanoéthylène-naphtalène en solution dans CHCl_3



Spectre d'absorption du complexe
tétracyanoéthylène-phénanthrène en solution dans CHCl_3



Spectre d'absorption du complexe
tétracyanoéthylène-1,2-benzanthracène en solution dans CHCl_3

B - COMPLEXES de DIFFERENTS DONNEURS avec le CHLORANILE -

De la même manière que pour le tétracyanoéthylène, nous avons étudié quelques complexes formés à partir du chloranile, comme accepteur, et pour lesquels nous observons deux bandes d'absorption.

La concentration en chloranile est de 10^{-3} M/l, dans tous les cas, lorsque le solvant utilisé est le chloroforme et de 5.10^{-4} M/l, lorsque le solvant est le cyclohexane.

1 - Chloranile-Pyrène -

Nous avons effectué une étude comparative avec deux solvants différents, le chloroforme et le cyclohexane. Dans ce cas, la concentration en chloranile est de 5.10^{-4} M/l, du fait de sa faible solubilité dans le cyclohexane et la concentration en pyrène de 10^{-1} M/l.

La différence entre les deux spectres réside dans la position et l'intensité des maxima. L'intensité est plus grande dans le cyclohexane. Les deux bandes sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde dans le chloroforme.

$$\begin{array}{lcl} \text{Dans le cyclohexane} & : & \lambda_1 = 5850 \text{ \AA} \\ & & \lambda_2 = 4260 \text{ \AA} \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} \text{Dans le chloroforme} & : & \lambda_1 = 6120 \text{ \AA} \\ & & \lambda_2 = 4290 \text{ \AA} \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} \text{D'où :} & \Delta\lambda_{\text{cyclohexane}} & = 1590 \text{ \AA} \\ & \Delta\lambda_{\text{chloroforme}} & = 1830 \text{ \AA} \end{array}$$

La différence entre les deux $\Delta\lambda$ est de 240 Å. Nous constatons donc, de même qu'avec le tétracyanoéthylène, un resserrement important des bandes dans le cyclohexane.

D'autre part, $\Delta\lambda_1 = 270 \text{ \AA}$ et $\Delta\lambda_2 = 30 \text{ \AA}$. La position du second maximum ne varie pratiquement pas avec le solvant, ce que nous avons déjà remarqué lorsque l'accepteur était le tétracyanoéthylène.

Les résultats relatifs au pyrène sont reportés sur la figure 11.

2 - Chloranile-Naphtalène -

Les bandes observées avec le chloranile comme accepteur sont déplacées vers les faibles longueurs d'onde par rapport aux bandes obtenues avec le tétracyanoéthylène (Fig. 12).

$$\lambda_1 = 4200 \text{ \AA} \qquad \lambda_2 = 4800 \text{ \AA}$$

La concentration en naphtalène est de $5 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$.

3 - Chloranile-Phénanthrène -

Nous avons étudié ce complexe en solution dans le chloroforme, d'une part, et dans le cyclohexane, d'autre part.

- En solution dans le chloroforme (Fig. 13), la concentration en chloranile est toujours de 10^{-3} M/l , alors que la concentration en phénanthrène varie de 10^{-2} M/l à $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ M/l}$. Nous observons le même phénomène qu'avec le tétracyanoéthylène.

Pour (phénanthrène) = 10^{-2} M/l , il n'y a qu'un maximum à $4270 \text{ \AA}$. Au fur et à mesure que la concentration augmente, il apparaît un épaulement vers les grandes longueurs d'onde, qui devient à son tour une bande très élargie, puis un maximum vers $4680 \text{ \AA}$.

Le maximum observé à $4270 \text{ \AA}$ reste, quant à lui, toujours à la même position mais perd en importance jusqu'à devenir un simple épaulement.

- En solution dans le cyclohexane (Fig. 14), la concentration en phénanthrène est maintenue constante, 10^{-1} M/l, alors que dans ce cas la concentration en chloranile varie de $7,5.10^{-5}$ M/l à $5,25.10^{-4}$ M/l. Nous observons un seul maximum qui ne se déplace pratiquement pas vers 4600 Å.

4 - Chloranile-1,2-Benzanthracène -

Ce complexe a également été étudié dans le chloroforme et dans le cyclohexane. Nous avons choisi des concentrations identiques, dans le but de comparer les deux spectres obtenus.

$$\begin{aligned}(\text{chloranile}) &= 5.10^{-4} \text{ M/l} \\ (1,2\text{-benzanthracène}) &= 2,5.10^{-2} \text{ M/l}\end{aligned}$$

Les deux bandes observées sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde pour le chloroforme, par rapport à leur position pour le cyclohexane.

$$\begin{aligned}\text{Dans le cyclohexane : } \lambda_1 &= 5750 \text{ Å} \\ \lambda_2 &= 4420 \text{ Å}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Dans le chloroforme : } \lambda_1 &= 6760 \text{ Å} \\ \lambda_2 &= 4760 \text{ Å}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{D'où : } \Delta\lambda_{\text{cyclohexane}} &= 1330 \text{ Å} \\ \Delta\lambda_{\text{chloroforme}} &= 2000 \text{ Å}\end{aligned}$$

L'écart entre les deux maxima est donc plus important dans le chloroforme que dans le cyclohexane.

Comme pour les autres complexes, l'intensité du spectre est supérieure dans le cyclohexane.

$\Delta\lambda_1 = 1010 \text{ \AA}$ et $\Delta\lambda_2 = 340 \text{ \AA}$. Le premier maximum est toujours beaucoup plus affecté que le second par la nature du solvant.

Les concentrations choisies ont été imposées par la faible solubilité du 1,2-benzanthracène dans le cyclohexane.

Les deux spectres obtenus sont représentés sur la figure 15.

5 - Chloranile- β -Naphtol -

Alors que pour le complexe chloranile- α -naphtol, il n'apparaît qu'une bande à $5600 \text{ \AA}$, (Fig. 16), pour le complexe chloranile- β -naphtol, on peut en observer deux. La première est très élargie et se situe aux alentours de $5250 \text{ \AA}$; la seconde, située à $4300 \text{ \AA}$, est assez bien définie.

Ce complexe a été étudié en solution dans le chloroforme pour $(\text{chloranile}) = 10^{-3} \text{ M/l}$ et $(\beta\text{-naphtol}) = 2 \cdot 10^{-1} \text{ M/l}$ (Fig. 17).

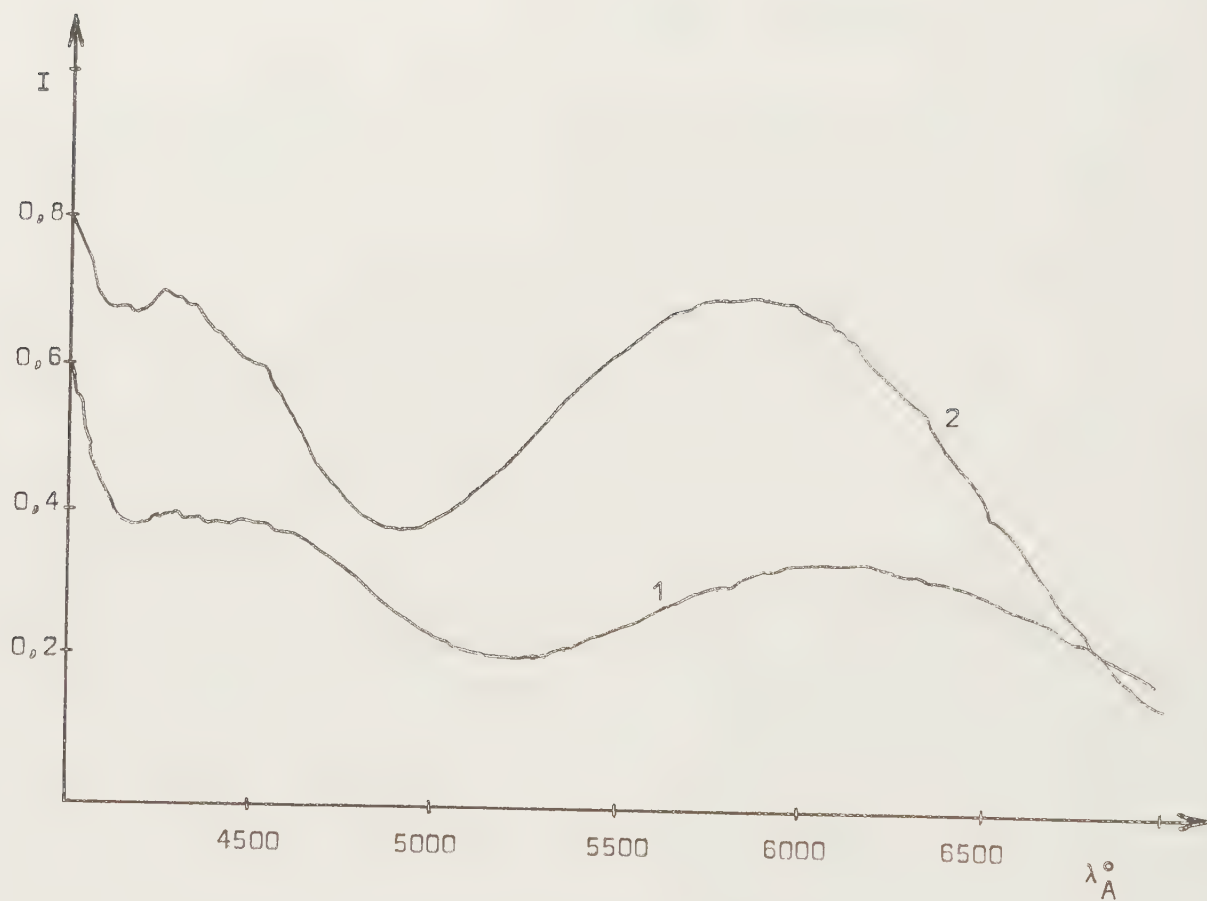
6 - Chloranile- β -Naphthylamine -

De même que pour les α et β -naphtol, le complexe chloranile- α -naphthylamine ne présente qu'une bande d'absorption vers $6200 \text{ \AA}$, (Fig. 18), alors qu'il en apparaît deux pour le complexe chloranile- β -naphthylamine en solution dans le chloroforme (Fig. 19).

$$\lambda_1 = 6130 \text{ \AA} \qquad \lambda_2 = 4750 \text{ \AA}$$

Les concentrations utilisées sont :

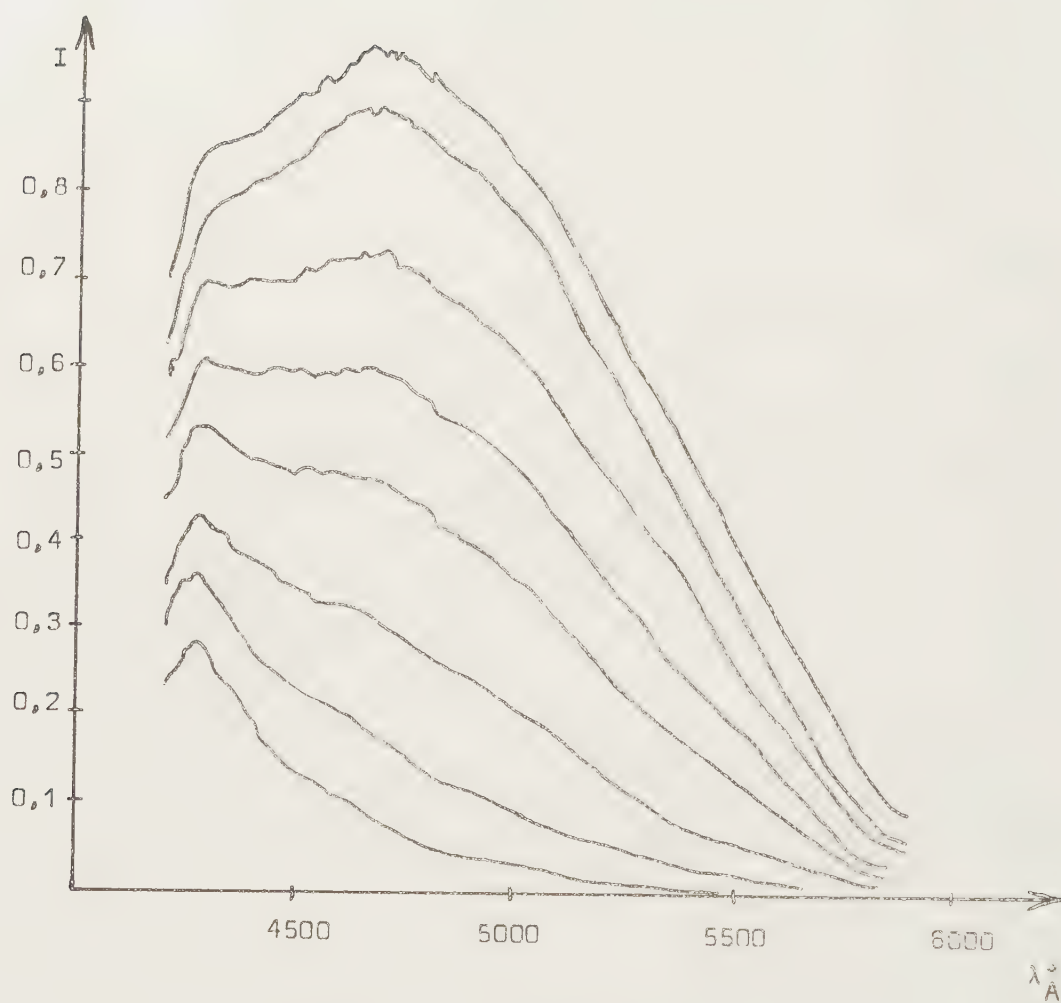
$$\begin{aligned} (\text{chloranile}) &= 10^{-3} \text{ M/l} \\ (\beta\text{-naphthylamine}) &= 10^{-1} \text{ M/l.} \end{aligned}$$



Spectre d'absorption du complexe chloranile-pyrène
1 - en solution dans CHCl_3
2 - en solution dans cyclohexane

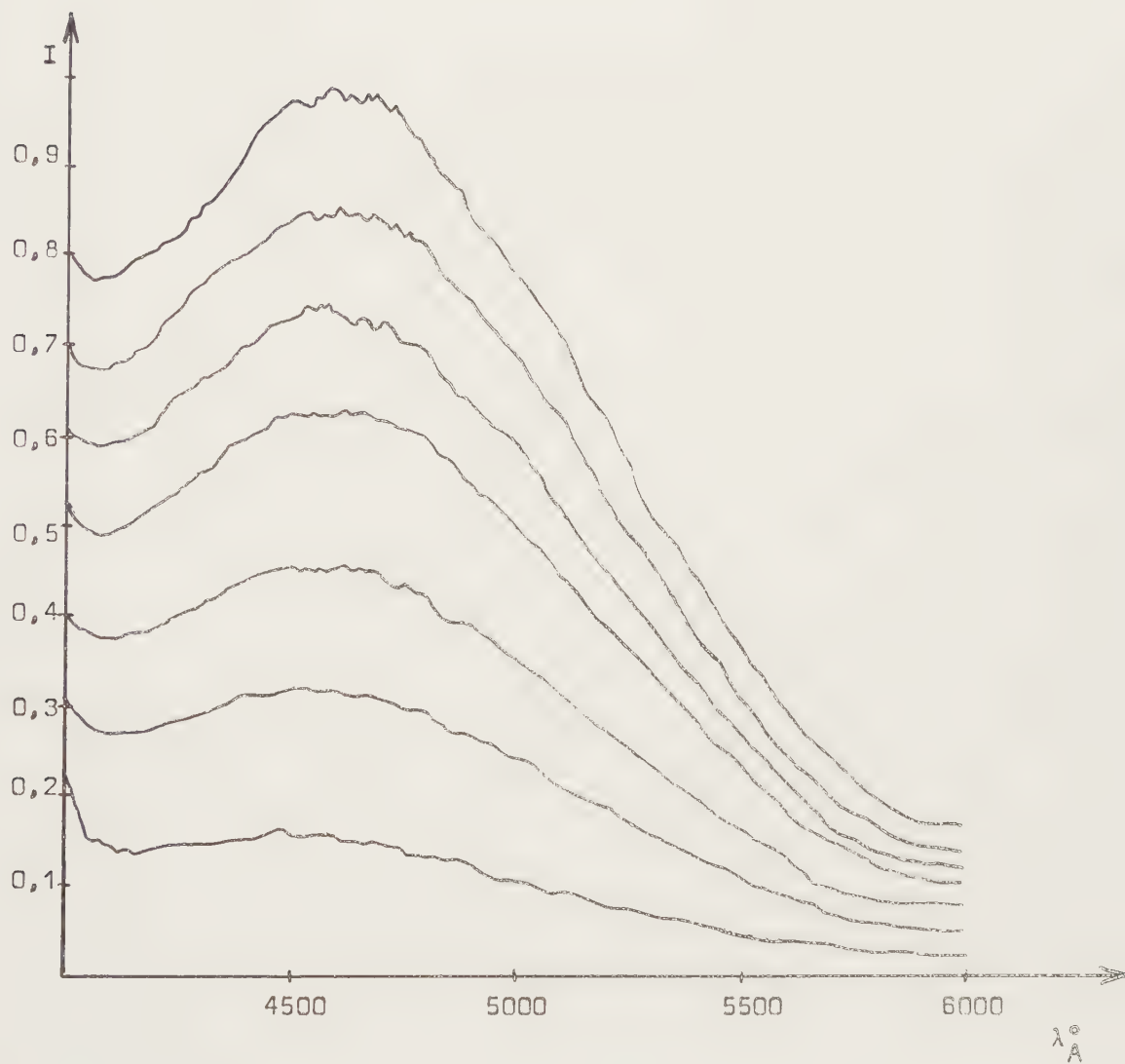


Spectre d'absorption du complexe
chloranile-naphtalène en solution dans CHCl_3

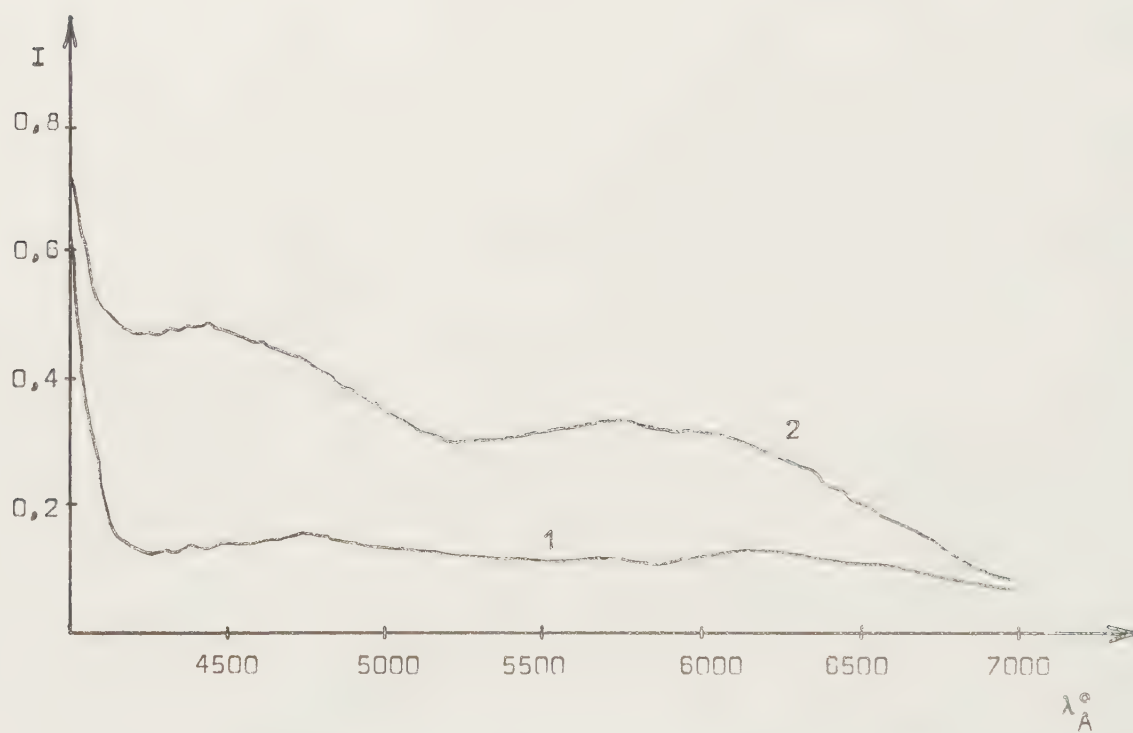


Spectre d'absorption du complexe
chloranil-phénanthrène en solution dans CHCl_3

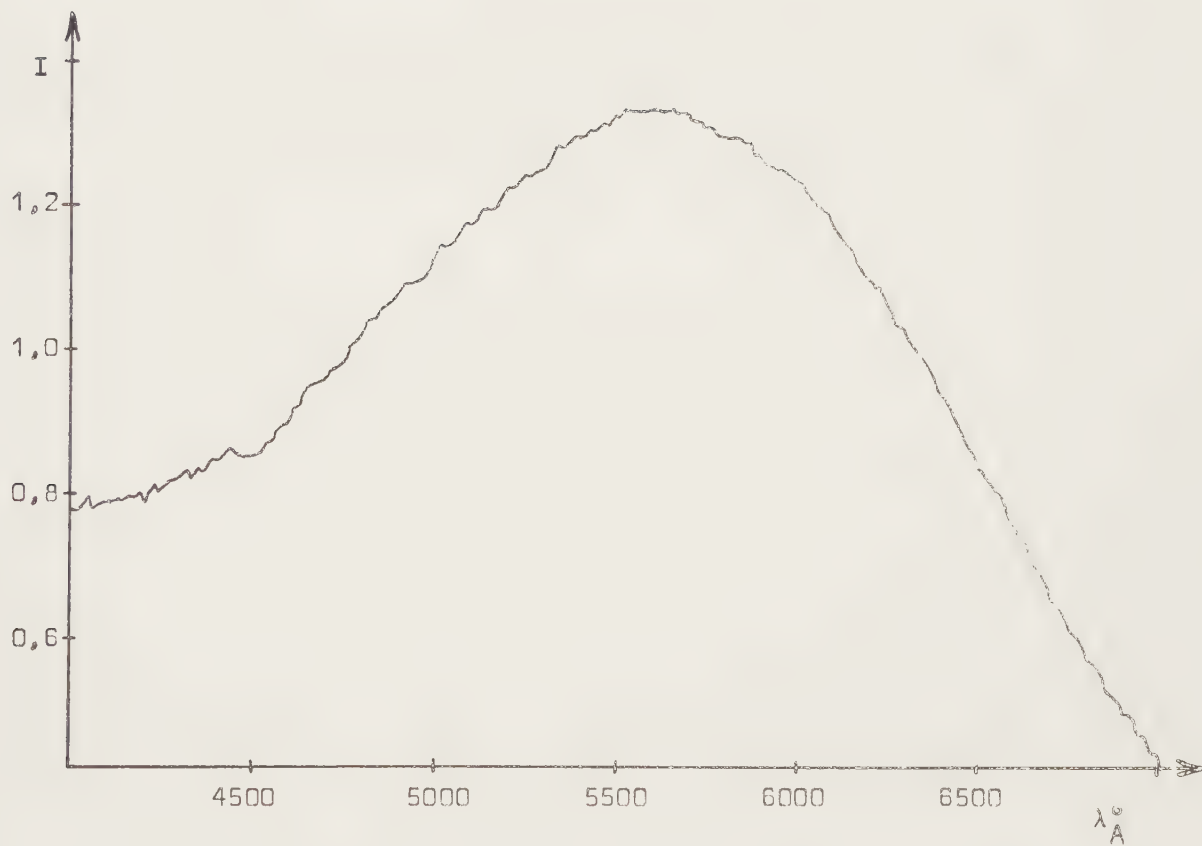
- Figure 13 -



Spectre d'absorption du complexe
chloranile-phénanthrène en solution dans cyclohexane

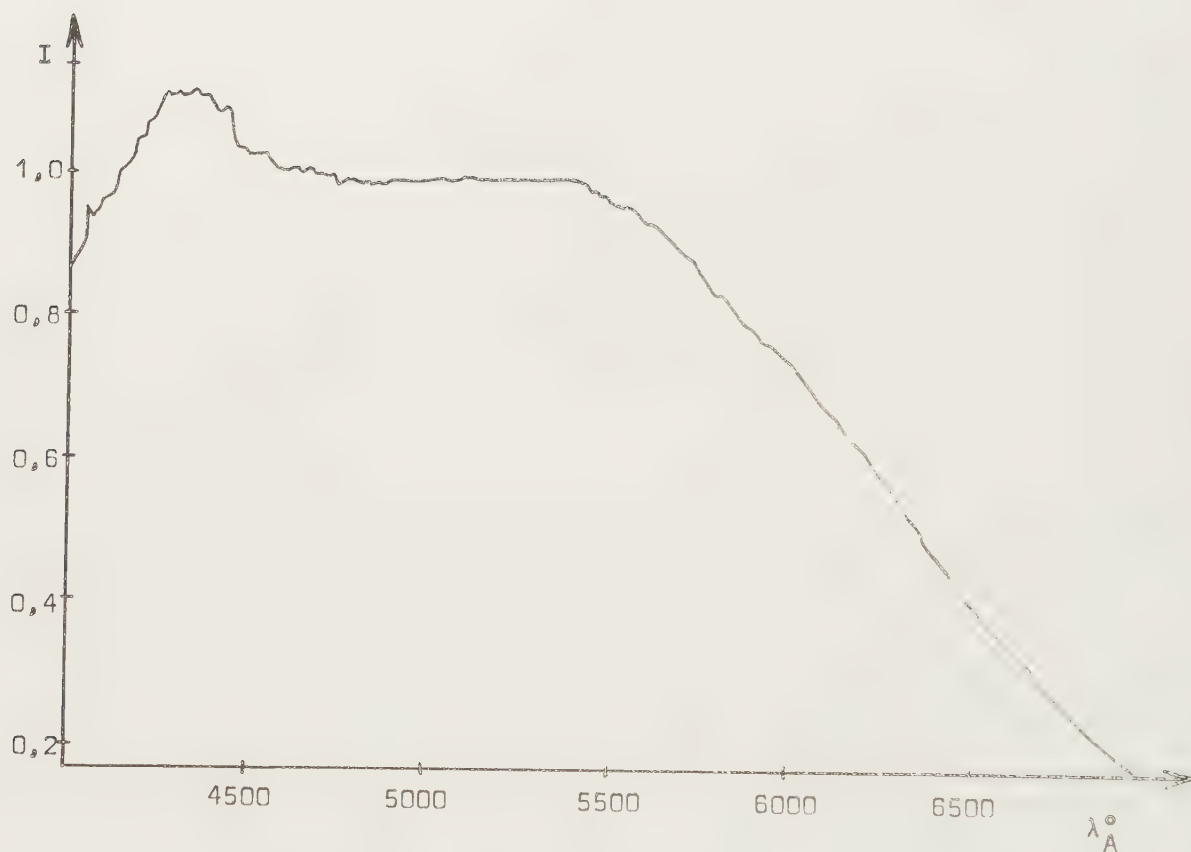


Spectre d'absorption du complexe chloranile-1,2-benzanthracène
1 - en solution dans CHCl_3
2 - en solution dans cyclohexane



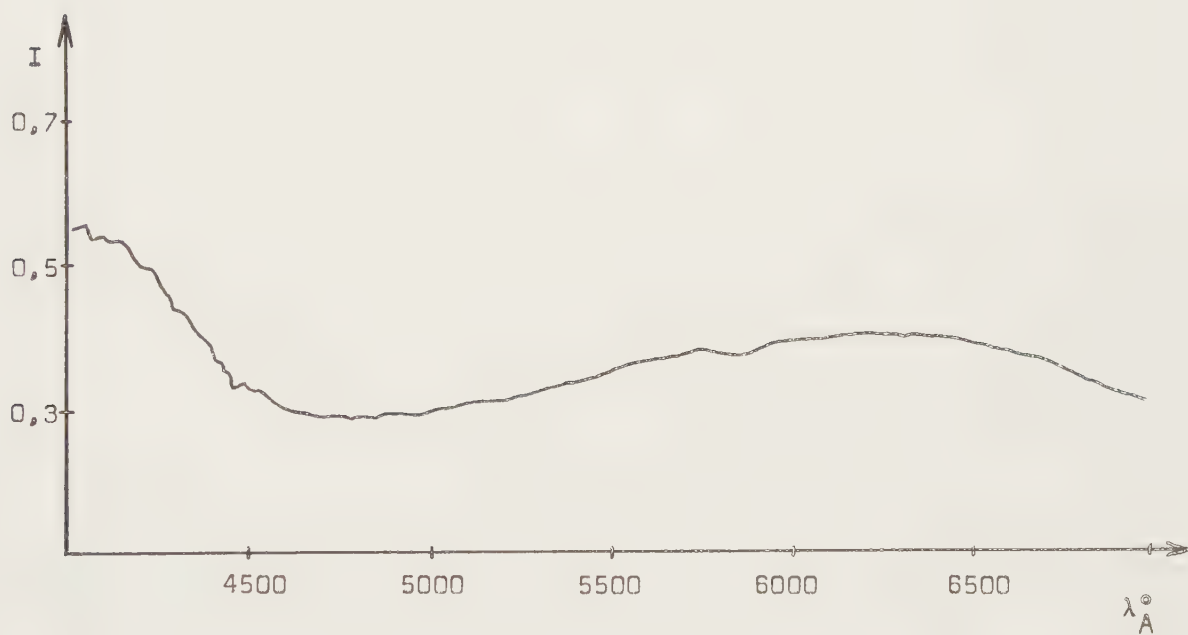
Spectre d'absorption du complexe
chloranile- α -naphtol en solution dans CHCl_3

- Figure 16 -

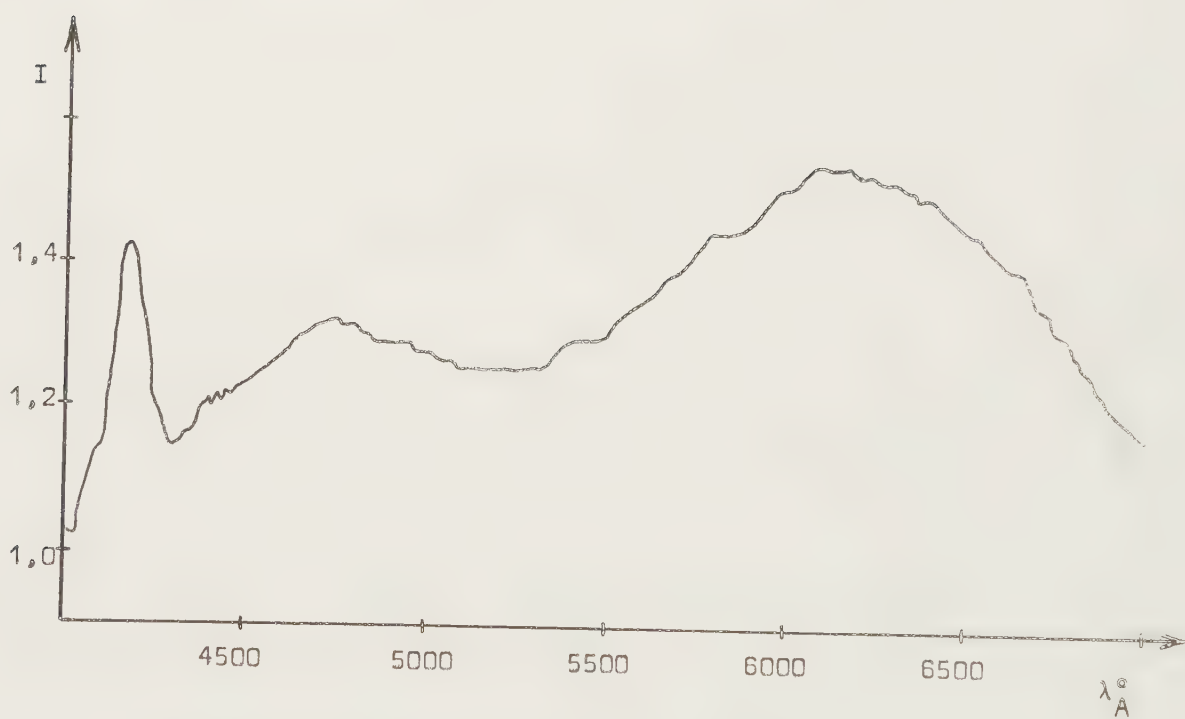


Spectre d'absorption du complexe
chloranile- β -naphtol en solution dans CHCl_3

- Figure 17 -



Spectre d'absorption du complexe
chloranile- α -naphthylamine en solution dans CHCl_3



Spectre d'absorption du complexe
chloranile- β -naphthylamine en solution dans CHCl_3

C - INTERPRETATION des RESULTATS -

Des résultats obtenus expérimentalement, nous constatons :

1/ que les deux maxima sont pratiquement d'égale intensité dans tous les cas ,

2/ que lorsque l'étude a été effectuée dans deux solvants différents, le premier maximum, situé vers les grandes longueurs d'onde, est beaucoup plus affecté que le second par la nature du solvant puisque dans tous les cas $\Delta\lambda_1 \gg \Delta\lambda_2$;

3/ qu'il y a resserrement des deux bandes dans un solvant dit inerte (cyclohexane) par rapport à un solvant polaire (chloroforme), $\Delta\lambda_{\text{cyclohexane}} < \Delta\lambda_{\text{chloroforme}}$

Nous avons constaté que ces deux bandes apparaissent avec des accepteurs forts. Celà ne paraît pas en contradiction avec l'hypothèse d'une interaction supplémentaire entre la pénultième orbitale du donneur et l'orbitale vacante de l'accepteur.

L'orbitale moléculaire de plus haute énergie a nécessairement une symétrie différente de celle qui suit (⁴¹)(⁷¹). Pour qu'il y ait transition permise dans les deux cas vers l'orbitale moléculaire vacante de l'accepteur, il faut qu'il y ait deux orientations différentes de l'accepteur par rapport au donneur.

Les deux orientations possibles seraient donc (Fig. 20) :



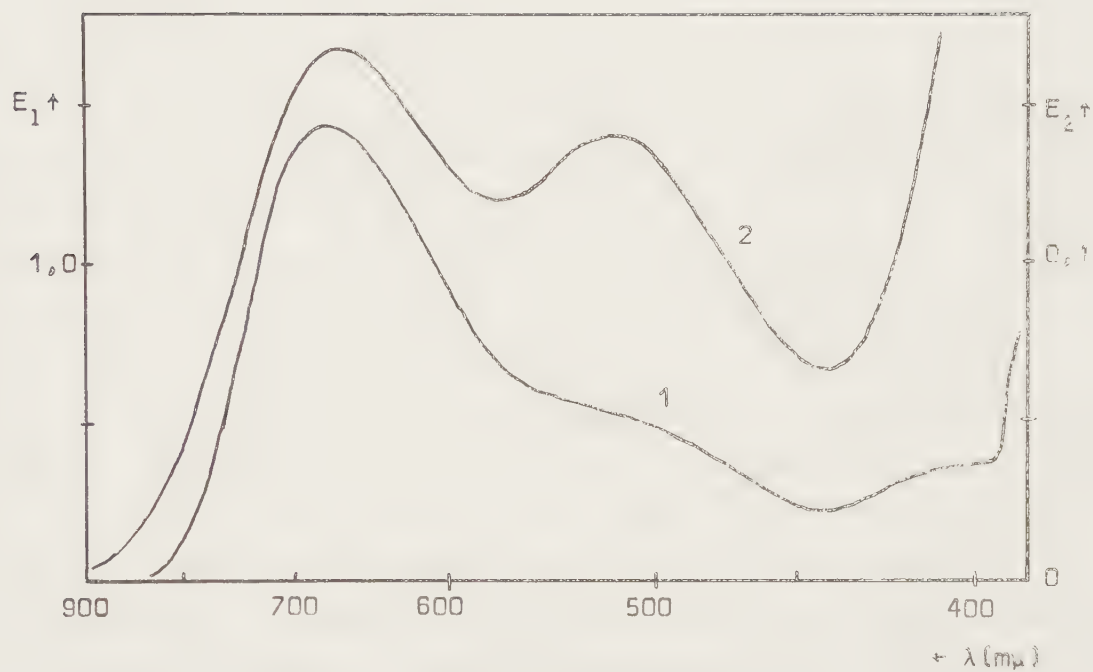
- Figure 20 -

Nous avons remarqué que, pour tous les complexes, ϵ_{max} est inférieur à 1000, ce qui correspond à une transition partiellement interdite, pour l'une et l'autre bande. S'il existait deux complexes correspondant à la disposition idéale indiquée ci-dessus pour le recouvrement des orbitales, il faudrait penser que c'est l'agitation thermique qui provoque une déformation de ces complexes et entraîne une diminution de ϵ_{max} par rapport à ce que l'on devrait observer pour des transitions permises. S'il en était ainsi, un abaissement de température devrait entraîner un accroissement très important de ϵ_{max} .

Nous avons effectivement observé un léger accroissement de ϵ lorsque la température décroît entre 20° et 0°C ; résultat qui est en accord avec les observations de *BRIEGLEB* ⁽³⁾ entre 20° et -180°C (Fig. 21), dans le cas du complexe tétracyanoéthylène-benzanthracène. Toutefois, cette variation, bien qu'elle s'effectue dans le sens prévu, ne nous paraît pas assez importante pour justifier cette première hypothèse.

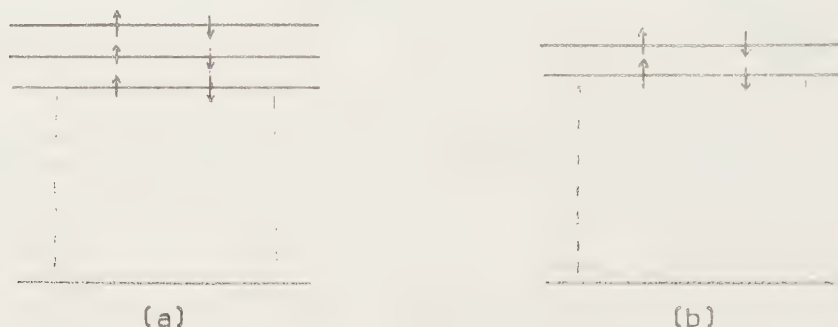
Au lieu de considérer ces deux orientations limites, il n'est peut-être pas impossible d'envisager une orientation intermédiaire pour laquelle aucune des deux transitions envisagées ne serait effectivement permise, ce qui serait en accord avec un coefficient d'extinction moléculaire faible, mais serait tout de même rendu possible par couplage vibronique.

Nous avons constaté dans les cas où nous avons fait une étude comparative avec deux solvants différents, le cyclohexane réputé pour être inerte et le chloroforme, que le premier maximum est toujours beaucoup plus affecté que le second par la nature du solvant.



Spectre d'absorption du complexe
tétracyanoéthylène-benzanthracène
1 - à -180°C , 2 - à 20°C

Comme le montre la figure 22, l'énergie de la plus haute orbitale occupée du donneur varie davantage que celles de plus faible énergie en présence du champ électrostatique créé par les molécules de solvant.



Orbitales moléculaires occupées du donneur
(a) à l'état vapeur, (b) en solution

- Figure 22 -

Cette variation énergétique différente pour les deux orbitales, doit correspondre par conséquent à une variation plus grande du maximum dû à l'orbitale occupée de plus grande énergie du donneur et c'est ce que nous observons.

Toutes ces remarques nous conduisent à penser qu'il n'existe non pas deux, mais un seul isomère. Ceci peut être vérifié par l'étude des spectres de fluorescence.

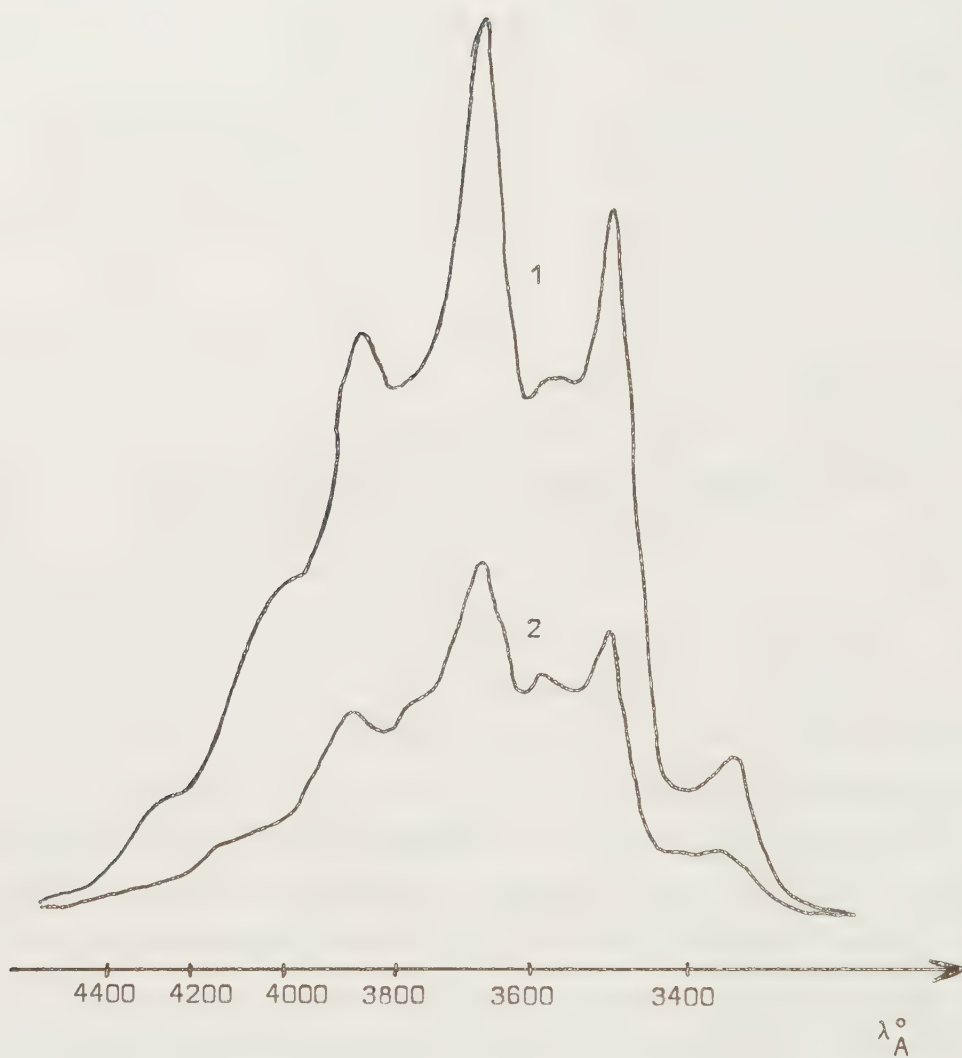
Nous n'avons pas nous-mêmes effectué l'étude de fluorescence des complexes par transfert de charge, notre appareillage ne nous permettant pas de détecter les spectres, même à basse température. En effet, les spectres de fluorescence des complexes par transfert de charge ont une très faible intensité et ne s'observent pas à température ambiante.

Nous disposons pourtant d'un vase Dewar qui s'adapte sur le spectrofluorimètre "Jobin-Yvon" et nous permet de travailler à la température de l'azote liquide. Malheureusement, ce vase Dewar est construit de telle manière que son utilisation abaisse considérablement l'intensité lumineuse arrivant sur le photomultiplicateur. Nous pouvons constater, par exemple, sur la figure 23, que le spectre d'un composé organique doué d'une fluorescence appréciable dans une cuve normale, à température ambiante, présente une intensité très amoindrie lorsqu'on utilise le vase Dewar dans les mêmes conditions.

Nous avons représenté, sur la figure 23, le cas du phénanthrène. Les deux spectres sont pris dans les mêmes conditions, c'est-à-dire même solvant (cyclohexane), même longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{exc.} = 2925 \text{ \AA}$), même concentration (10^{-4} M/l) et même ouverture des fentes d'excitation et de fluorescence. La différence ne provient que de la dispersion de la lumière due à la géométrie du vase de mesure.

Nous avons donc utilisé les résultats de certains auteurs pour quelques complexes identiques aux nôtres. On peut penser que les complexes pour lesquels nous n'avons pas de spectres de fluorescence réagissent de la même manière.

Nous citerons tout d'abord *PROCHOROW* (³⁸) qui a étudié le spectre de fluorescence du complexe naphthalène-tétracyanoéthylène dans un solvant qui est un mélange 1/1 de méthylcyclohexane et d'isopentane, à la température de l'azote liquide. Il n'obtient plus qu'une bande qui est alors *l'image-miroir* de la bande d'absorption située vers les grandes longueurs d'onde. *PROCHOROW* ne donne pas les conditions dans lesquelles il a opéré, c'est-à-dire les concentrations respectives des composants et la longueur d'onde d'excitation. Nous savons seulement que le maximum de fluorescence se trouve vers $6950 \text{ \AA}$. Ses résultats sont représentés sur la figure 5.



Spectre de fluorescence du phénanthrène
en solution dans 1 - cuve normale
2 - vase Dewar

Nous pensons aussi qu'une des causes de notre échec réside dans le fait que le spectre de phosphorescence de certains donneurs s'ajoute au spectre de fluorescence du complexe entre 5000 Å et 6000 Å. En effet, le naphthalène et le phénanthrène, entre autres, possèdent un spectre de phosphorescence très important dans ce domaine. Le spectre de fluorescence des complexes étant très faible, il semble qu'il soit englobé dans le spectre de phosphorescence du donneur et ce, d'autant plus que les fentes sont largement ouvertes.

CZEKALLA et son école (^{11d}) ont également étudié les spectres de fluorescence de certains complexes par transfert de charge :

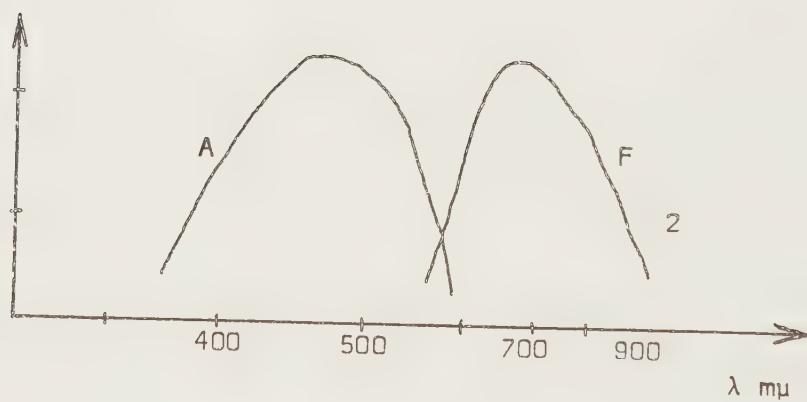
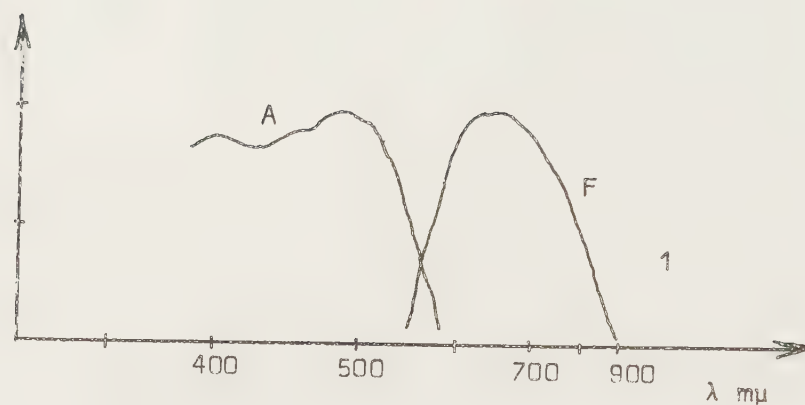
Chloranile-Naphtalène,

Chloranile-Phénanthrène,

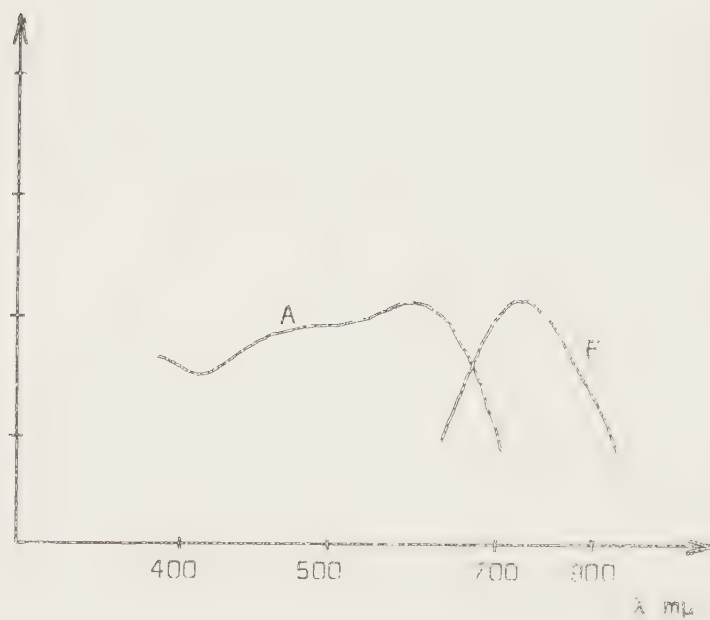
Chloranile-1,2-Benzanthracène.

Dans tous les cas, il n'y a qu'une seule bande de fluorescence située vers 7000 Å.

Il est à noter que le phénanthrène, comme le naphthalène, présente un spectre de phosphorescence important jusque vers 6000 Å. Les résultats obtenus par *CZEKALLA* sont représentés sur les figures 24 et 25.



Spectres de fluorescence du complexe
1 - chloranil-naphtalène à -180°C
2 - chloranil-phénanthrène à -180°C



Spectre de fluorescence du complexe
chloranile-1,2-benzanthracène à -180°C

- Figure 25 -

D - CONCLUSION -

En résumé, il semble qu'il y ait une interaction supplémentaire entre la pénultième orbitale du donneur et l'orbitale vacante de l'accepteur.

Cette hypothèse a pu être vérifiée par l'évolution du spectre d'absorption à basse température, par l'étude de l'influence du solvant et par les spectres de fluorescence qui ne présentent qu'une seule bande de transfert de charge.

On peut donc exclure formellement la présence de plusieurs complexes par transfert de charge en solution. Cette conclusion nous permet, par conséquent, la détermination des constantes de formation des complexes.

TROISIEME PARTIE

CALCUL DES CONSTANTES DE FORMATION

CALCUL DES CONSTANTES DE FORMATION



I - RAPPEL DES DIFFERENTES METHODES -

Avant d'exposer la méthode que nous avons utilisée, pour la détermination des constantes de formation des complexes par transfert de charge, nous rappellerons quelques unes des méthodes les plus couramment employées.

A - MESURES de SOLUBILITE -

Si un composant du complexe (en particulier l'accepteur) n'est que très faiblement soluble dans un solvant inerte, la constante d'équilibre du complexe est déterminée en fonction de la solubilité, en présence d'un excès du donneur.

Raisonnons sur un exemple concret. Pour l'interaction acide picrique-stilbène, en solution dans le chloroforme ⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾, on suppose que le complexe formé est un complexe 1/1 et que, de plus, la concentra-

tion à l'équilibre en acide picrique $(P)_E$ est égale à la solubilité dans le chloroforme. La concentration en complexe $(X)_E$ est reliée aux concentrations totales en acide $(P)_T$ et en stilbène $(S)_T$ par les expressions :

$$(P)_T = (P)_E + (X)_E \quad (31)$$

et

$$(S)_T = (S)_E + (X)_E \quad (32)$$

$(S)_E$ est la concentration à l'équilibre en stilbène.

Il est possible, à l'aide des équations précédentes, de calculer la constante à l'équilibre en stilbène :

$$K = \frac{(X)_E}{(S)_E (P)_E} \quad (33)$$

Les constantes de formation de certains complexes moléculaires 1/1, ont été déterminées par la méthode de solubilité, en utilisant l'équation de KORTUM (55) :

$$K_N = \frac{N_S - N_0}{N_0 (N_D - N_S + N_0)} \quad (34)$$

K_N est la constante de formation du complexe ; N_D est la fraction molaire du donneur ; N_S et N_0 sont les fractions molaires de l'accepteur et des solvants.

La méthode consiste à mesurer la solubilité de l'accepteur dans un solvant non complexant, en présence et en absence du donneur. Cependant, on est un peu limité du fait que la nature du solvant affecte la valeur de K_N , à cause de la variation du rapport des coefficients d'activité.

Bien que, pratiquement, les valeurs de K_N calculées à partir de l'équation de *KORTÜM*, restent constantes pour un certain nombre de donneurs, il est bon d'utiliser une équation qui tienne compte des coefficients d'activité. Ces derniers varient avec la nature du solvant.

B - MESURES des COEFFICIENTS de PARTAGE (METHODE de DISTRIBUTION) -

Cette méthode est basée, ou bien sur la détermination des coefficients de partage, ou bien sur l'influence des donneurs sur la répartition d'un accepteur entre deux solvants non miscibles. Le premier procédé est utilisé pour comparer l'aptitude de certains hydrocarbures aromatiques à agir avec un accepteur. Ainsi, dans le cas de deux substances aromatiques, 1 et 2, le coefficient de partage α est donné par la relation :

$$\alpha_{2,1} = \frac{x_2 x_2^0}{x_1 x_1^0} \quad (35)$$

où x_1 et x_2 sont les fractions molaires des hydrocarbures dans la phase extraite.

La seconde méthode est utilisée pour déterminer les constantes de formation des complexes. Par exemple, la répartition (56) de l'acide picrique entre le chloroforme et l'eau, est affectée par la présence de diverses quantités de substances aromatiques dans la phase organique, par suite de la formation d'un complexe acide picrique-hydrocarbure aromatique dans la couche de chloroforme.

Soit (a - n) l'augmentation de la concentration en acide dans la couche organique. L'effet de sel de l'hydrocarbure aromatique (donneur) tend à abaisser la concentration en acide dans la phase non aqueuse de a à b. Il s'ensuit que la concentration totale en acide, T, dans le chloroforme est donnée à l'équilibre par l'expression :

$$T = a + b - n \quad (36)$$

La constante d'équilibre k , pour la formation d'un complexe 1/1, est alors :

$$k = \frac{a - n}{n(X - (a - n))} \quad (37)$$

X est la concentration en composé aromatique dans le chloroforme ($X \gg (a - n)$).

La constante k_1 qui exprime la diminution de la solubilité de l'acide picrique dans le chloroforme, du fait de la présence des composés aromatiques, est donnée par l'équation :

$$k_1 = \frac{n - b}{yX} \quad (38)$$

et la constante de solubilité apparente k_2 :

$$k_2 = \frac{X - n}{nX} \quad (39)$$

Ces différentes constantes sont approximativement reliées par la relation :

$$K \approx k_1 + k_2$$

n peut être évalué à partir de la concentration en acide picrique dans la phase aqueuse, en utilisant le coefficient de partage de l'acide entre l'eau et CHCl_3 .

T est déterminé par analyse du chloroforme, à l'équilibre, tandis que X est choisi de telle sorte qu'il soit grand par rapport à $(a - n)$.

Cette méthode, dans ce cas précis de l'acide picrique comme accepteur, ne tient pas compte de l'auto-association de l'acide dans le chloroforme, ni de son interaction avec le solvant organique.

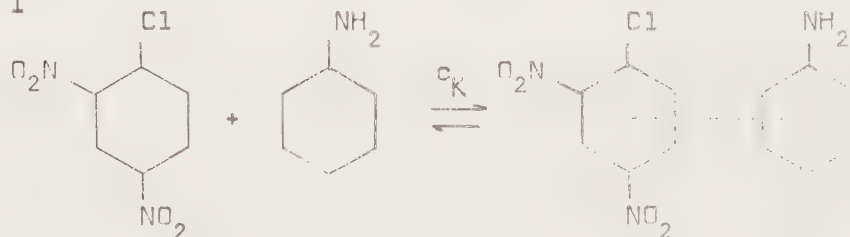
MOORE, SHEPHERD et GOODALL (56) ont déterminé, à partir de l'équilibre de répartition de l'acide picrique entre l'eau et le chloroforme, pour un excès en composés aromatiques, la constante du complexe formé. Des mesures analogues ont été entreprises par ANDERSON et HAMMICK (57), GARDNER et STUMP (58) et par FOSTER, HAMMICK et YULE (59).

C - MESURES CINETIQUES -

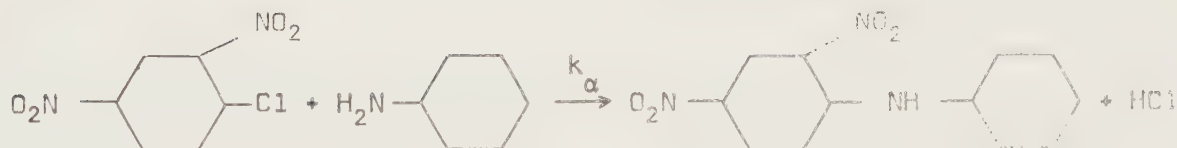
Il existe, dans plusieurs cas, entre un donneur et un accepteur en plus de la formation d'un complexe, une réaction chimique. Par exemple, à partir du 2,4-trinitrochlorobenzène et de l'aniline, il se forme un complexe, le 2,4-dinitrodiphénylamine et le chlorure d'anilinium.

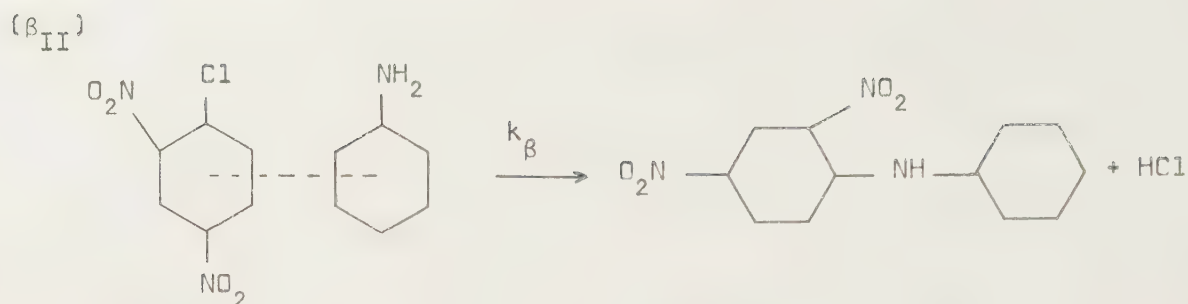
La réaction peut provenir, soit d'une réaction parallèle à la formation du complexe d'après un mécanisme appelé α , soit d'une réaction consécutive à la formation du complexe d'après un mécanisme β .

$(\alpha_I) = (\beta_I)$



(α_{II})





$$(\alpha_{III}) = (\beta_{III})$$



(α_I) et (β_I) sont les réactions résultant de la formation d'un complexe.

Les réactions (α_{II}) et (β_{II}) sont des réactions lentes.

Les réactions (α_{III}) et (β_{III}) sont des réactions rapides dont l'équilibre est pratiquement total du côté droit.

L'étude cinétique a été effectuée par *SINGH et PEACOCK* (⁶⁰), d'une part, et par *ROSS et KUNTZ* (⁶¹), d'autre part.

D - MESURES des TENSIONS de VAPEUR -

La formation d'un complexe entre un soluté et un solvant se traduit par une variation des lois de *RAOULT*, la mesure de l'écart correspondant permet d'évaluer la constante de dissociation du complexe. Cette méthode a été utilisée par *BROWN et BRADY* (⁶²) pour déterminer l'aptitude de divers hydrocarbures aromatiques à jouer le rôle de donneurs d'électrons vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, en solution dans le toluène ou le *n*-heptane.

Ils mesurent les pressions de vapeur de l'halogène à basse température ($-78,5^{\circ}\text{C}$), afin de rendre négligeable la pression de vapeur partielle des hydrocarbures. L'utilisation de solutions diluées d'hydrocarbures réduit l'influence des interactions secondaires sur la pression de vapeur de HCl . La constante d'équilibre est évaluée à partir de la loi d'*HENRY* :

$$p_{\text{HCl}} = C x_{\text{HCl}} \quad (40)$$

p_{HCl} est la pression de vapeur mesurée de HCl ; x_{HCl} est la fraction molaire de HCl en solution ; C est la constante de la loi d'*HENRY*. Elle décroît lorsque la concentration en hydrocarbure augmente.

La constante de formation du complexe $\{\text{D-A}\}$, où D est l'hydrocarbure (donneur) et A l'halogène (accepteur), est donnée par la relation :

$$K = \frac{x_X}{x_D p_A} \quad (41)$$

où $p_A = p_{\text{HCl}}$; x_X et x_D représentent les fractions molaires du complexe et de l'hydrocarbure.

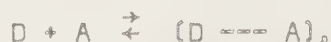
Généralement, la valeur de la constante augmente lorsque la concentration en hydrocarbure décroît.

Par ce procédé, *BROWN* a été amené à différencier les complexes π et les complexes σ . Les produits d'interaction entre les hydrocarbures aromatiques et HCl résulteraient de la fusion des orbitales du noyau benzénique et de celles de la molécule HCl , sans apparition de charge formelle. Ce sont donc des complexes par transfert de charge.

E - METHODES SPECTROSCOPIQUES -

Comme nous l'avons dit précédemment, la formation d'un complexe par transfert de charge s'accompagne fréquemment d'une coloration ou de l'apparition, dans le visible ou le proche ultra-violet, d'une ou de plusieurs bandes qui n'existent pas dans le spectre des deux composants.

S'il n'y a qu'un complexe 1/1 en solution,



la constante d'équilibre peut être représentée, soit en fonction des fractions molaires, soit en fonction de la molarité :

$$x_K = \frac{x_C}{x_D x_A} \frac{x_f C}{x_f D x_f A} \quad \text{et} \quad c_K = \frac{[C]}{[D][A]} \frac{c_f C}{c_f D c_f A} \quad (42)$$

x_D et x_A sont les concentrations à l'équilibre du donneur et de l'accepteur ; x_C est la concentration à l'équilibre du complexe formé, en fraction molaire, $[D]$ et $[A]$ sont les concentrations à l'équilibre, en molarité (M/l).

Les x_{f_j} et c_{f_j} sont les coefficients d'activité.

On a :

$$x_j = (j) \bar{V}$$

($\bar{V}$ = volume molaire de la solution)

$$c_{f_j} = \frac{\bar{V}}{V_s} \wedge_{f_j}$$

(V_s = volume molaire du solvant)

On a alors :

$$c_K = x_K V_s$$

1 - Calcul sans tenir compte des coefficients d'activité -

En solution suffisamment diluée, on suppose, en général, que les coefficients d'activité sont approximativement égaux à 1. Si x_{0D} et x_{0A} , d'une part, et $(D)_0$ et $(A)_0$, d'autre part, représentent les concentrations initiales de D et de A, on obtient :

$$\frac{x_{0D}(A)_0}{c_D} + \frac{c_{D\bar{V}}}{\epsilon^2} = \frac{1}{x_{K\epsilon}} + \frac{1}{\epsilon} (x_{0D} + x_{0A}) \quad (43)$$

c_D étant la densité optique.

a) Si $x_{0D} \gg x_{0A}$, si x_{0A} et x_C sont du même ordre de grandeur et, si $x_{0D} > x_{0A}$, on a :

$$\frac{x_{0D}x_{0A}}{x_D} = \frac{1}{x_{K\epsilon}} + \frac{1}{\epsilon} x_{0D} \quad (44)$$

Cette équation est l'équation de *BENESI-HILDEBRAND* (63). Une série de mesures effectuées avec des concentrations x_{0D} et x_{0A} variables, permet les déterminations graphique et numérique de x_K et de ϵ .

b) Si $x_{0D} = x_{0A} = x_0$, l'équation devient :

$$\frac{x_0}{\sqrt{x_D}} = \frac{1}{\sqrt{x_{K\epsilon}}} + \frac{1}{\epsilon} \sqrt{x_D} \quad (45)$$

De même, avec $(D)_0 = (A)_0 = c_0$, on a :

$$\frac{c_{0D}}{\sqrt{c_D}} = \frac{1}{\sqrt{c_{K\epsilon}}} + \frac{1}{\epsilon} \sqrt{c_D} \quad (46)$$

Dans ce cas, la méthode ne convient que pour une détermination graphique, la détermination numérique conduisant à des équations inextricables.

c) Pour un complexe très faible, $x_{0D} \gg x_C$ et $x_{0A} \gg x_C$:

$$\frac{x_{0D}x_{0A}}{x_D} = \frac{1}{x_{Ke}} \quad (47)$$

On ne peut alors déterminer séparément ϵ et x_{Ke} , mais seulement le produit ϵx_{Ke} . On retombe sur le cas a, si on utilise un très grand excès d'un des composants, en général le donneur.

d) Pour un complexe très fort, $x_C \approx x_{0A}$ et $x_{0D} > x_{0A}$, on a :

$$\frac{x_{0D}x_{0A}}{x_D} = \frac{1}{\epsilon} x_{0D} \quad (48)$$

Cette équation permet de déterminer ϵ .

2 - Représentation graphique de l'équation de PENE - J. DEFRANCE

On porte, généralement, $(A)_0/c_D$ en fonction de $1/x_{0D}$ d'après l'équation :

$$\frac{(A)_0}{c_D} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{x_{Ke}} \frac{1}{x_{0D}} \quad (49)$$

Dans le cas d'un complexe par transfert de charge très faible, cette équation devient :

$$\frac{(A)_0}{c_D} = \frac{1}{x_{Ke} x_{0D}} \quad (50)$$

Le représentation de $(A)_0 / {}^C D$ en fonction de $1/x_{0D}$ fournit une droite de pente $1/\epsilon^X K$. On détermine ϵ à partir de l'ordonnée à l'origine. BHATTACHARYA et BASU (26) obtiennent les constantes d'équilibre et les coefficients d'extinction de six complexes moléculaires de l'iode avec des hydrocarbures aromatiques. ϵ et ${}^C K$ n'ont pu être différenciés que pour le pyrène. Pour les cinq autres hydrocarbures, la pente ne fournit que le produit $\epsilon^C K$.

3 - Détermination numérique de ϵ et de ${}^C K$ - Utilisation de l'équation de BENESI-HILDEBRAND -

Une méthode numérique est toujours préférable à une méthode graphique. La précision des mesures est améliorée si les concentrations en donneur sont très fortes et les concentrations en accepteur faibles.

4 - Méthode de FOSTER (64) pour les complexes 1/1 -

Soient un accepteur A et deux donneurs B et D, en solution dans un solvant inerte. Il se forme deux complexes (A --- B) et (A --- D) d'après les équilibres suivants :



avec les constantes d'équilibre :

$$K_1 = \frac{(A \text{ --- } D)}{(D) (A)} \quad K_2 = \frac{(A \text{ --- } B)}{(B) (A)} \quad (51)$$

Il est à noter que K_1 et K_2 sont définies à partir des concentrations des diverses espèces chimiques.

Supposons que, seul (A --- B) absorbe aux très faibles fréquences. On a :

$$D = \epsilon_{(A-B)} (A \text{ --- } B) \quad (52)$$

- Pour une solution (1) ne contenant que A et B, dans le cas où $(B)_0 \gg (A \text{ --- } B)$,

$$(A)_0 = (A) + (A \text{ --- } B) \quad \text{avec } (B)_0 = (B)$$

et :

$$^1(A \text{ --- } B) = \frac{^1D}{\epsilon_{(A-B)}} = \frac{K_2 (B)_0 (A)_0}{1 + K_2 (B)_0} \quad (53)$$

- Pour une solution (2) comprenant A, B et D et dans le cas où $(B)_0 \gg (A \text{ --- } B)$ et $(D)_0 \gg (A \text{ --- } D)$, on a :

$$(A)_0 = (A) + (A \text{ --- } D) + (A \text{ --- } B) \quad \text{avec } (D)_0 = (D) \\ \text{et } (B)_0 = (B)$$

d'où :

$$^2(A \text{ --- } B) = \frac{^2D}{\epsilon_{(A-B)}} = \frac{K_2 (B)_0 (A)_0}{1 + K_1 (D)_0 + K_2 (B)_0} \quad (54)$$

Si les deux solutions 1 et 2 ont les mêmes concentrations $(A)_0$ et $(B)_0$, il en résulte :

$$\frac{^1D}{^2D} = 1 + \frac{K_1 (D)_0}{1 + K_2 (B)_0} \quad (55)$$

et :

$$K_1 = \left(\frac{1}{2} \frac{D}{D} - 1 \right) \frac{K_2(B)_0 + 1}{(D)_0} \quad (56)$$

La constante d'équilibre K_2 est déterminée à partir des méthodes habituelles pour la solution 1. La connaissance de K_2 permet de déterminer graphiquement K_1 d'après l'équation (55) ou numériquement d'après l'équation (56).

La méthode de *FOSTER*, comme celle de *BENESI-HILDEBRAND*, ne tient pas compte des coefficients d'activité.

CORKILL, *FOSTER* et *HAMMICK* (65) ont obtenu la constante d'équilibre K_1 du complexe benzène-*s*-trinitrobenzène dans le cyclohexane, en utilisant comme équilibre concurrent, la formation du complexe *N,N*-diéthylaniline-*s*-trinitrobenzène.

5 - Méthode de *NAGAKURA* (66) -

C'est une méthode dérivée de celle de *BENESI-HILDEBRAND*.

Soient I_0 la densité optique de la solution d'un donneur de concentration $(D)_0$, I_1 et I_2 les densités optiques de deux solutions ayant des concentrations en donneur $(D)_0$ identiques et des concentrations différentes en accepteur, $^1(A)_0$ et $^2(A)_0$.

Si $\epsilon_A = 0$ et $(D)_0 \gg (A)_0$, on a alors, pour un complexe 1/1 :

$$K = \frac{^2(A)_0(I_1 - I_0) - ^1(A)_0(I_2 - I_0)}{^1(A)_0 \cdot ^2(A)_0(I_2 - I_1)} = \frac{^2(A)_0 I_1 - ^1(A)_0 I_2}{^1(A)_0 \cdot ^2(A)_0(I_2 - I_1)} \quad (57)$$

En général, la détermination de I_0 est très imprécise. Or, l'erreur sur la valeur K , d'après *BENESI-HILDEBRAND*, dépend des mesures sur la densité optique. C'est pourquoi, le calcul de *NAGAKURA* n'apporte aucune amélioration.

6 - Méthode de ROSE et DRAGO (67) -

ROSE et DRAGO ont déterminé les constantes d'équilibre spectrophotométriquement. Pour les complexes 1/1, ils obtiennent la relation :

$$K^{-1} = \frac{I}{\epsilon_{(D-A)}} - (D)_0 - (A)_0 + \frac{(D)_0 (A)_0 \epsilon_{(D-A)}}{I} \quad (58)$$

Les valeurs K^{-1} sont représentées graphiquement en fonction de $\epsilon_{(D-A)}$. Les droites obtenues se coupent en un point dont les coordonnées permettent de calculer directement K et $\epsilon_{(D-A)}$.

Lorsque le terme $\left(\frac{I}{\epsilon_{(D-A)}} - (A)_0\right)$ peut être négligé, l'équation se simplifie et on retombe alors sur l'équation de BENESI-HILDEBRAND.

7 - Méthode de CARTER, MURRELL et ROSCH (68) -

Dans cette méthode, on tient compte du rôle joué par la solvation.



S représentant les molécules de solvant et q étant défini par :

$$q = n + m - p$$

La constante d'équilibre est alors :

$$K = \frac{(D \rightleftharpoons A) x_s^q}{(AS_n)(DS_m)} \quad (59)$$

où x_s est la fraction molaire du solvant libre, définie relativement au nombre total de moles de D, A et S (complexé et non complexé).

II - METHODE UTILISEE -

Parmi toutes les méthodes proposées, nous avons choisi la méthode la plus couramment employée, à savoir, la méthode spectroscopique.

Nous avons entrepris la détermination des constantes de formation pour plusieurs raisons. La première, qui est essentielle, réside dans le fait que les valeurs trouvées dans la littérature sont, pour la plupart, fort différentes les unes des autres. Il est effarant de penser que, pour un même complexe dans un même solvant, les valeurs de la constante varient de 3 à 50, selon les auteurs. Ces écarts sont d'autant plus surprenants que les calculs sont, en général, tous basés sur des méthodes spectroscopiques.

L'examen des théories proposées par *BENESI-HILDEBRAND* (⁶³) ou par *ROSE et DRAGO* (⁶⁷), par exemple, montre que pour arriver à une relation linéaire permettant d'obtenir $1/K$ (K = constante de formation), ces auteurs ont dû faire quelques hypothèses simplificatrices qui ne sont pas toujours systématiquement vérifiées. Il n'est pas toujours réalisable, ou souhaitable, que la concentration en donneur d'électrons soit très supérieure à la concentration en accepteur d'électrons. Dans le cas où il n'en est pas ainsi et où la constante de formation est faible, la relation donnant $1/K$ n'est plus linéaire et les points expérimentaux se placent sur une courbe plus complexe. Comme la plupart des auteurs utilisent une méthode d'extrapolation, en supposant que la relation linéaire est valable, il y a là une cause d'erreur importante car la courbure de la courbe réelle dépend du domaine de concentrations utilisé.

Les deux autres raisons qui nous ont poussé à effectuer la détermination des constantes de formation sont, en quelque sorte, les conséquences de la première. En effet, la vérification des hypothèses de *SZENT-GYÖRGYI*, hypothèses fort intéressantes pour une application en biologie, exige l'utilisation de constantes présentant une certaine garantie.

D'autre part, plusieurs auteurs ont constaté que la constante de formation varie avec la longueur d'onde. Nous avons donc voulu essayer d'élucider ce phénomène.

Soient un donneur D et un accepteur A qui forment un complexe par transfert de charge ($D \rightleftharpoons A$).



A partir de l'équation définissant la constante de formation d'un complexe moléculaire entre le donneur et l'accepteur, nous pouvons écrire :

$$K = \frac{(C)}{(A)(D)} \quad (60)$$

avec (A) et (D), les concentrations en accepteur et en donneur et (C), la concentration en complexe.

Il est possible d'obtenir facilement une expression permettant de calculer cette constante à partir de mesures spectroscopiques.

En effet, si l'on désigne par (A_1) et (D_1) les concentrations en accepteur et en donneur, réellement introduites dans les solutions, nous avons :

$$K = \frac{(C)}{((A_1) - (C))((D_1) - (C))} \quad (61)$$

Il est plus commode d'utiliser cette équation sous la forme :

$$K^{-1} = \frac{((A_1) - (C))((D_1) - (C))}{(C)} \quad (62)$$

ou :

$$K^{-1} = \frac{(A_1)(D_1)}{(C)} + (C) - ((A_1) + (D_1)) \quad (63)$$

La détermination de (C) , seule inconnue du second membre de cette équation, se fait en mesurant la quantité de lumière absorbée à une longueur d'onde donnée, choisie évidemment dans le spectre d'absorption caractérisant le complexe formé.

La loi de *BEER* s'exprime par la relation :

$$I = \epsilon_c (C) l$$

I est l'absorption lumineuse mesurée, ϵ_c est le coefficient d'extinction moléculaire du complexe et l est le trajet optique.

Dans tout ce qui suit, pour simplifier l'exposé nous supposons que l'absorption propre du donneur et celle de l'accepteur sont négligeables par rapport à l'absorption propre du complexe. S'il n'en était pas ainsi, il serait toujours possible de trouver une relation entre l'absorption mesurée et la concentration en complexe. Cela n'introduit qu'une complication supplémentaire dans les formules, mais ne perturbe pas les quelques remarques que nous nous proposons d'exposer.

Toujours dans un souci de simplification, nous supposerons que la longueur du trajet optique est $l = 1$ cm.

Avec ces précisions, nous pourrions écrire l'équation (63) sous la forme :

$$K^{-1} = \frac{(A_1)(D_1)}{I} \epsilon_c + \frac{I}{\epsilon_c} - ((A_1) + (D_1)) \quad (64)$$

qui a l'avantage de mettre en évidence les quantités accessibles expérimentalement. Pour des raisons de commodité, nous utiliserons tantôt l'équation (63), tantôt l'équation (64).

L'inconvénient majeur de l'une ou l'autre de ces formes, est de relier en fait la constante K et la concentration en complexe, d'une part, ou bien K et la quantité I/ϵ_c , d'autre part, par une relation du second degré.

Pour retrouver une relation linéaire entre K^{-1} et ϵ_c/I , il faut faire une hypothèse supplémentaire. Nous remarquerons, tout d'abord, que l'accepteur et le donneur jouent un rôle absolument symétrique dans cette équation. Par la suite, nous conviendrons que nous avons, par exemple, la possibilité d'avoir un excès du donneur par rapport à l'accepteur.

ROSE et DRAGO (67) ont déjà montré qu'en supposant que la quantité $(I/\epsilon_c) - (A_1)$ est négligeable devant (D_1) , on retrouve une relation linéaire entre K^{-1} et ϵ_c/I . Nous allons reprendre rapidement leur raisonnement pour étudier les conditions que cela implique, en partant de l'équation (63).

Cette dernière peut être réécrite sous la forme :

$$K^{-1} = \frac{(A_1)(D_1)}{(C)} = (A_1) \left[1 - \frac{(C)}{(A_1)} + \frac{(D_1)}{(A_1)} \right] \quad (65)$$

Le problème est de savoir dans quelles conditions la quantité $(1 - ((C)/(A_1)))$ peut être négligée devant le rapport $(D_1)/(A_1)$.

1 - Il est bien évident que ceci sera vérifié toutes les fois que le rapport $(D_1)/(A_1)$ sera très supérieur à 1.

Ceci suppose malgré tout que le donneur soit très soluble dans le solvant utilisé. Si cela est vrai pour quelques cas très rares, il est bien évident qu'il n'en est pas toujours ainsi.

D'autre part, pour que les mesures spectroscopiques aient un sens, il faut que la valeur de I soit suffisante pour qu'on puisse l'évaluer. Si le coefficient d'extinction moléculaire n'est pas très grand (et c'est généralement le cas), il faut que (C) ne soit pas trop petit, donc que (A_1) ne soit également pas trop petit et ceci, d'autant plus que K sera plus faible.

En conséquence, la concentration $\{D_i\}$ devra être d'autant plus grande que la constante de formation et le coefficient d'extinction moléculaire seront très petits.

2 - Le plus souvent, la solubilité du donneur (ou de l'accepteur) ne permet pas de réaliser un rapport $\{D_i\}/\{A_i\} \gg 1$.

Dans ce cas, on constate que pour que l'on puisse négliger $1 - (\{C\}/\{A_i\})$ devant $\{D_i\}/\{A_i\}$, il faut que $\{C\}/\{A_i\} \neq 1$, c'est-à-dire que K soit suffisamment grand. Mais comme c'est justement la quantité que l'on cherche à déterminer, il y a une certaine difficulté.

Pour une valeur de K donnée et une valeur de $\{A_i\}$ fixe, on remarque que la condition énoncée ci-dessus, sera d'autant mieux remplie que $\{D_i\}$ sera plus grand.

Admettons qu'on puisse négliger $1 - (\{C\}/\{A_i\})$ devant $\{D_i\}/\{A_i\}$. L'équation (64) devient alors :

$$K^{-1} = \frac{\{A_i\} \{D_i\}}{I} \epsilon_c - \{D_i\}$$

Soit :

$$\frac{\{A_i\}}{I} = \left[\frac{1}{K} \frac{1}{\epsilon_c} \frac{1}{\{D_i\}} \right] + \frac{1}{\epsilon_c} \quad (66)$$

On reconnaît l'équation de *BENESI-HILDEBRAND*. Si l'on porte sur un graphique cette expression, lorsque les conditions expérimentales sont telles que la simplification ci-dessus n'est pas rigoureusement valable, on observe que les points expérimentaux s'écartent de la droite théorique d'autant plus que la concentration $\{D_i\}$ décroît, c'est-à-dire que $1/\{D_i\}$ augmente. L'extrapolation pour $1/\{D_i\}$ nul, devient donc très délicate et entraîne des erreurs considérables sur K.

3 - Lorsque l'on n'a pas le droit d'utiliser l'approximation indiquée, on se trouve donc aux prises avec une fonction du second degré.

$$K^{-1} = \frac{(A_1)(D_1)}{I} \epsilon_c + \frac{I}{\epsilon_c} - (A_1 + D_1)$$

Dans cette équation, (A_1) , (D_1) et I sont les données expérimentales. K et ϵ_c sont les grandeurs à atteindre. A chaque point expérimental, pour une longueur d'onde donnée, correspond un groupe de valeurs (A_1) , (D_1) et I .

Pour un groupe de valeurs donné, K^{-1} se présente donc lié à ϵ_c par une fonction du second degré. Il est possible de représenter cette fonction par une courbe dans le système de coordonnées K^{-1}, ϵ_c . A chaque point expérimental figuré par une valeur fixe de (A_1) , (D_1) et I , correspond ainsi une conique. Lorsque l'on fait varier (D_1) , pour une longueur d'onde donnée, on obtient donc un faisceau de coniques (une conique pour chaque valeur du couple $(D_1), I$), faisceau présentant deux points communs (Fig. 26). L'un de ces points fournit, en général, une valeur du couple K^{-1}, ϵ_c inacceptable (K très grand et ϵ_c très petit), l'autre point correspond à la solution ayant un sens physique.

Suivant les cas particuliers auxquels on s'adresse, la valeur obtenue pour K , par ce procédé, diffère plus ou moins de la valeur déterminée par l'autre méthode. Les difficultés de l'extrapolation dans les conditions où l'extrapolation indiquée n'est pas rigoureusement valable, sont peut-être et même certainement, à la base des divergences importantes entre les valeurs indiquées pour K , par des auteurs différents.



- Figure 26 -

III - PARTIE EXPERIMENTALE -

A - PROCEDE de CALCUL -

Reprenons l'équation (64),

$$K^{-1} = \frac{(A_1)(D_1)}{I} \epsilon_c + \frac{I}{\epsilon_c} - [(A_1) + (D_1)]$$

Les mesures étant faites dans une cuve de 4 centimètres de chemin optique, l'équation utilisée sera :

$$K^{-1} = \frac{4(A_1)(D_1)}{I} \epsilon_c + \frac{I}{4 \epsilon_c} - [(A_1) + (D_1)]$$

Dans cette équation, (A_1) et (D_1) sont connus expérimentalement.

I se lit directement sur le cadran du spectrophotomètre.

Pour toutes les mesures, (A_1) reste fixe, par contre (D_1) varie entre certaines limites, la limite supérieure étant imposée soit par la solubilité, soit par une absorption trop importante.

ϵ_c et K^{-1} sont les inconnues. On se fixe arbitrairement ϵ_c et on calcule la valeur de K^{-1} correspondante, en portant les différentes valeurs dans le tableau suivant :

(D_1)	I	$4 (A_1) (D_1)$	$I/4 \epsilon_c$	$(A_1) + (D_1)$	K^{-1}

Ce tableau est répété autant de fois qu'il y a de valeurs de ϵ_c choisies pour plusieurs longueurs d'onde.

Les valeurs de K^{-1} sont portées sur un graphique en fonction de ϵ_c . Le point d'intersection de toutes les coniques correspond à la valeur de la constante et à ϵ_c .

B - RESULTATS -

Nous avons, pour quelques complexes, calculé les constantes de formation par un procédé d'extrapolation, afin de comparer les diverses valeurs obtenues.

1 - Complexes avec le tétracyanoéthylène -

La concentration maintenue constante en tétracyanoéthylène est de 5.10^{-3} M/l. Le solvant utilisé est généralement le chloroforme.

a) Tétracyanoéthylène-Pyrène

La concentration en pyrène varie de 10^{-3} M/l à 2.10^{-2} M/l. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.

Si nous portons sur un graphique, les valeurs de K en fonction de la longueur d'onde, (Fig. 27), nous constatons que la différence observée dans les valeurs de K est due aux erreurs expérimentales plutôt qu'à une variation continue selon la longueur d'onde.

Il nous est donc permis de faire la moyenne des résultats, dans tout le domaine de longueurs d'onde étudié :

$$K_{\text{moyen}} = 9,39 \text{ l/M} \qquad \epsilon_{\text{moyen}} = 315$$

TABLEAU I

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe Tétracyanoéthylène-Pyrène
en solution dans CHCl_3

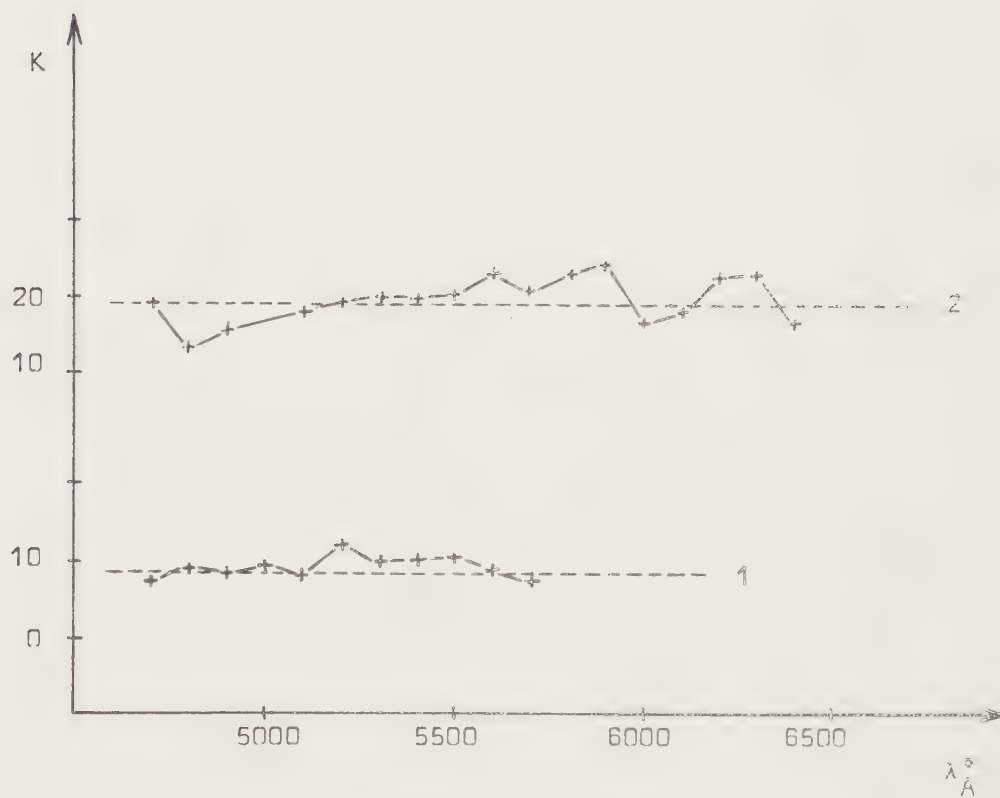
λ_A°	K^{-1}	$K \text{ l/M}$	ϵ_c
4700	0,132	7,58	350
4800	0,111	9,01	350
4900	0,116	8,62	375
5000	0,107	9,35	370
5100	0,117	8,55	390
5200	0,082	12,20	280
5300	0,1	10,00	300
5400	0,1	10,00	265
5500	0,095	10,53	225
5600	0,112	8,93	220
5700	0,133	7,52	330

Nous avons déterminé la constante de formation d'après la méthode d'extrapolation, en utilisant l'équation (66) et en tenant compte du chemin optique de la cuve. Nous avons fait cette détermination pour plusieurs longueurs d'onde. La valeur moyenne obtenue est :

$$K = 12,5 \text{ l/M.}$$

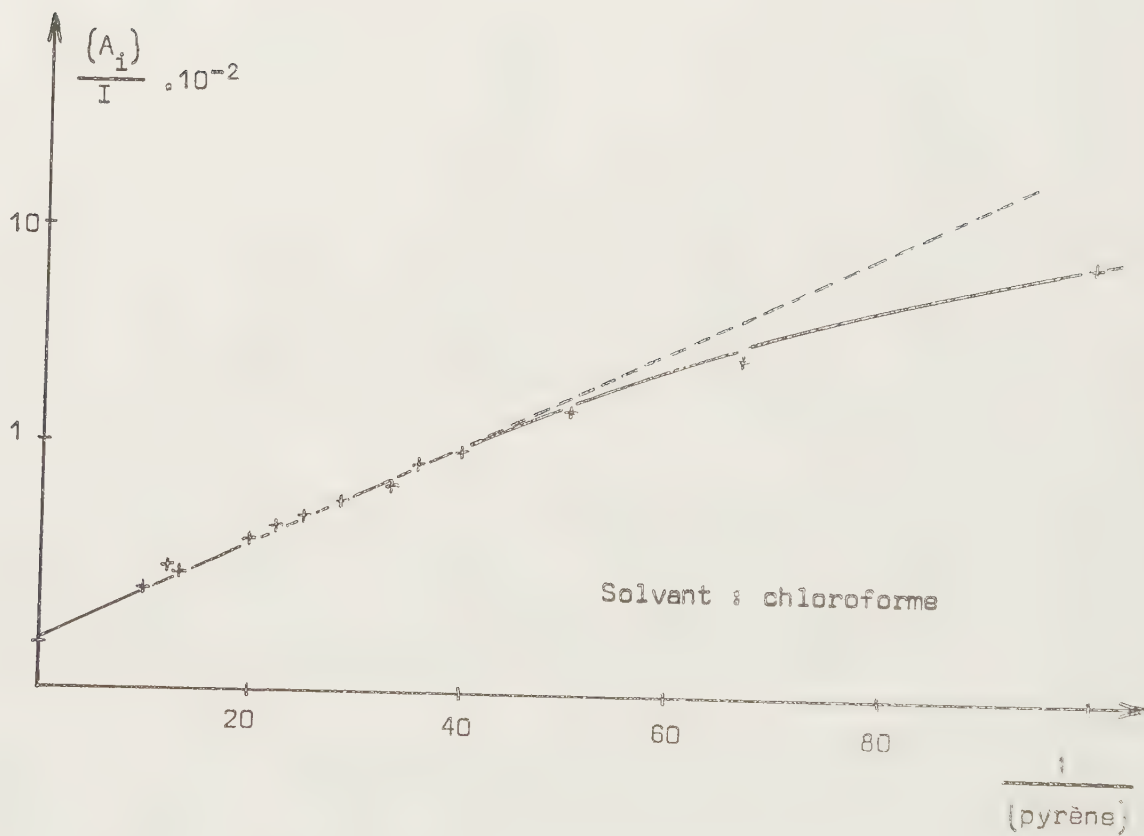
Il y a une différence appréciable entre les deux valeurs. Nous remarquons sur la figure 28 que, pour les faibles concentrations en pyrène, c'est-à-dire pour les valeurs de $1/(D_1)$ importantes, la représentation graphique n'est plus linéaire.

Les deux séries de calcul ont été effectuées à partir des mêmes résultats expérimentaux.



1 - complexe tétracyanoéthylène=pyrène
2 - complexe tétracyanoéthylène=phénanthrène

- Figure 27 -



Complexe tétracyanoéthylène-pyrène

- Figure 28 -

b) Tétracyanoéthylène-Phénanthrène

Les concentrations en phénanthrène varient de 10^{-3} M/l à $2 \cdot 10^{-2}$ M/l. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I..

TABLEAU II

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe Tétracyanoéthylène-Phénanthrène en solution dans CHCl_3

λ_A°	K^{-1}	K 1/M	ϵ_c
4800	0,055	18,18	170
4900	0,079	12,66	260
5000	0,068	14,71	260
5200	0,058	17,39	260
5300	0,056	18,18	260
5400	0,053	19,05	260
5500	0,053	19,05	260
5600	0,051	19,61	250
5700	0,045	22,22	220
5800	0,050	20	230
5900	0,045	22,22	200
6000	0,043	23,53	180
6100	0,065	15,38	230
6200	0,058	17,39	190
6300	0,045	22,22	130
6400	0,045	22,22	120
6500	0,065	15,38	140

Nous vérifions que K n'est pas une fonction de la longueur d'onde (Fig. 27).

$$K_{\text{moyen}} = 18,78 \text{ 1/M}$$

$$\epsilon_{\text{moyen}} = 210$$

Nous avons également fait une détermination graphique et nous obtenons, dans ce cas :

$$K = 7,15 \text{ l/M.}$$

A titre indicatif, pour $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, notre calcul donne $K = 14,71 \text{ l/M}$, alors que la méthode graphique donne $K = 8,47 \text{ l/M}$.

2 - Complexes avec le chloranile -

La concentration en chloranile est maintenue à 10^{-3} M/l . Le solvant utilisé est généralement le chloroforme mais pour le pyrène et le phénanthrène, nous avons fait une étude comparative avec le tétrachlorure de carbone.

a) Chloranile-Pyrène

Le calcul de la constante, pour ce complexe en solution dans le chloroforme a été effectué à 20°C et à 0°C , à partir des deux méthodes.

Le tableau III donne les résultats obtenus à 20°C , en utilisant notre méthode.

$$10^{-2} \text{ M/l} \leq (\text{Pyrène}) \leq 2 \cdot 10^{-1} \text{ M/l}$$

$$K_{\text{moyen}} = 1,86 \text{ l/M} \qquad \epsilon_{\text{moyen}} = 410$$

TABLEAU III

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe chloranile-pyrène
en solution dans CHCl_3 à 22°C

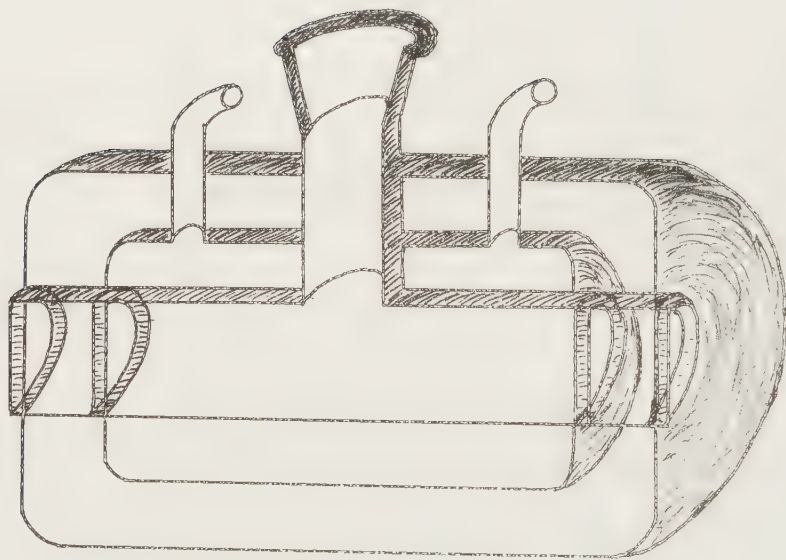
λ_A°	K^{-1}	$K \text{ l/M}$	ϵ_c
5700	0,57	1,75	420
5800	0,53	1,88	410
5900	0,57	1,75	450
6000	0,56	1,78	450
6100	0,55	1,81	450
6200	0,495	2,02	410
6300	0,49	2,04	400
6400	0,535	1,86	420
6500	0,55	1,81	410
6600	0,50	2	380
6700	0,56	1,78	370

A 0°C , les valeurs de I ont été mesurées à l'aide d'une cuve thermostatique (Fig. 29). Celle-ci est constituée de trois cylindres en pyrex. Le cylindre central, de plus petit diamètre, contient la solution à étudier. Le second cylindre joue le rôle de réfrigérant ; il est relié à un cryostat permettant d'établir un circuit continu de méthanol. Dans le dernier, englobant les deux premiers, il y a le vide, afin d'éviter les échanges thermiques avec l'extérieur.

Le chemin optique de cette cuve est de 5,33 cm. L'équation (64) devient alors :

$$K^{-1} = \frac{5,33(D_1)(A_1)}{I} + \frac{I}{5,33 \epsilon_c} - ((D_1) + (A_1))$$

Nous avons porté dans le tableau IV les valeurs obtenues à 0°C .



- Figure 29 -

TABLEAU IV

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe chloranile-pyrène
en solution dans CHCl_3 à 0°C

λ° $\text{\AA}$	K^{-1}	$K \text{ l/M}$	ϵ_c
5800	0,256	3,90	900
5900	0,222	4,50	880
6000	0,268	3,73	900
6100	0,368	2,71	1200
6200	0,382	2,61	1340
6300	0,335	3,01	1180
6400	0,316	3,16	1080
6500	0,4	2,5	1300
6600	0,316	3,16	1000

$$K_{\text{moyen}} = 3,14 \text{ l/M}$$

$$\epsilon_{\text{moyen}} = 1100$$

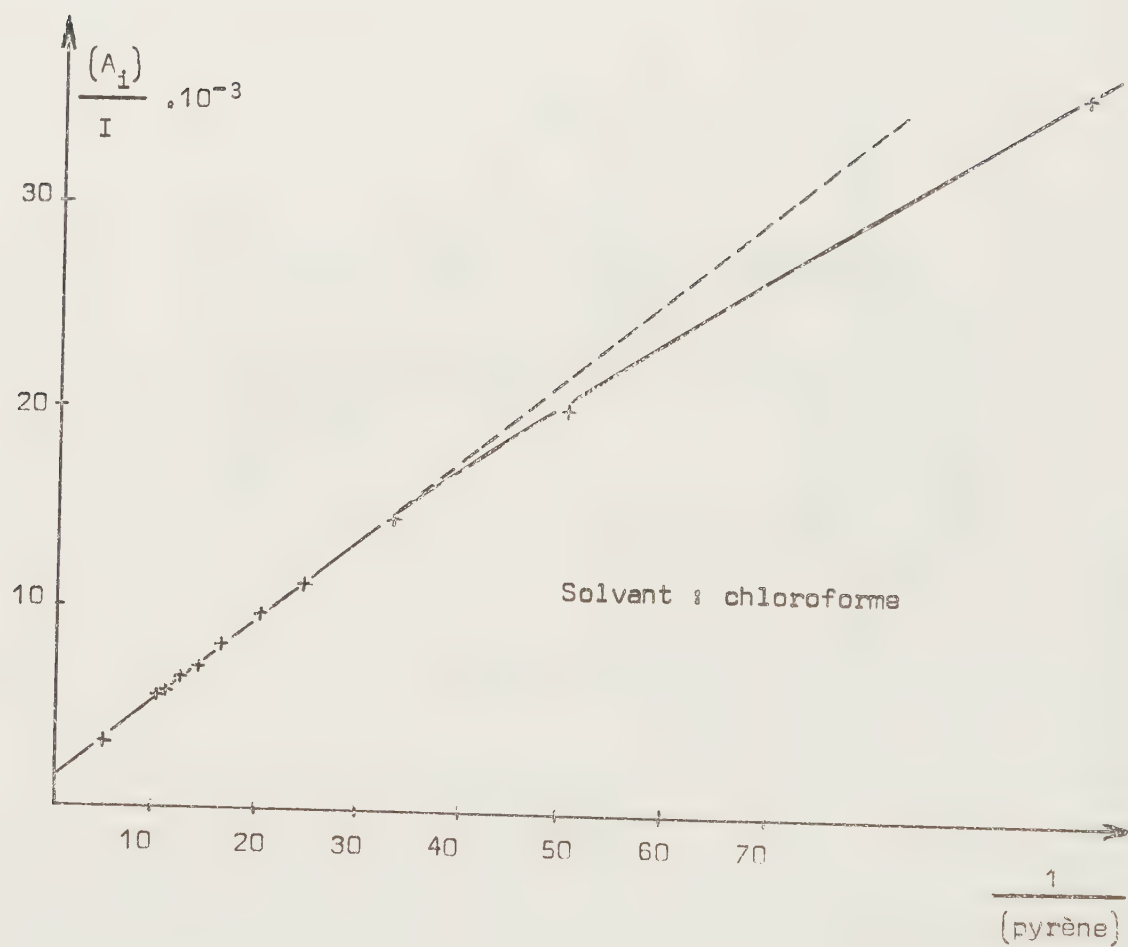
La détermination graphique donne les valeurs suivantes :

$$\text{A } 20^\circ\text{C} \quad K_{\text{moyen}} = 2,90 \text{ l/M}$$

$$\text{A } 0^\circ\text{C} \quad K_{\text{moyen}} = 5,38 \text{ l/M,}$$

Nous remarquons sur la figure 30 que $(A_i)/I$ n'est plus une fonction linéaire de $1/(D_i)$.

Nous constatons qu'une diminution de température favorise la formation du complexe ; ce qui ne paraît pas surprenant.



Complexe chloranile-pyrène

- Figure 30 -

Par contre, en solution dans le tétrachlorure de carbone, le complexe possède une constante beaucoup plus faible (Tableau V). Dans ce cas, nous avons :

$$10^{-2} \text{ M/l} \leq (\text{Pyrène}) \leq 8.10^{-2} \text{ M/l.}$$

TABLEAU V

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe chloranile-pyrène
en solution dans CCl_4

λ_A°	K^{-1}	K 1/M	ϵ_c
5500	0,3	0,33	1220
5600	0,288	0,35	1250
5700	0,305	0,33	1380
5800	0,24	0,42	1160
5900	0,213	0,47	1100
6000	0,22	0,45	1110
6100	0,255	0,39	1250
6200	0,22	0,45	1080
6300	0,238	0,42	1100
6400	0,35	0,29	1410
6500	0,25	0,4	1000

$$K_{\text{moyen}} = 0,38 \text{ 1/M}$$

$$\epsilon_{\text{moyen}} = 1190$$

b) Chloranile-Phénanthrène

La figure 31 montre, de la même manière que précédemment, que dans certains cas, les points expérimentaux ne sont plus disposés linéairement au fur et à mesure que (D_1) décroît.

Pour les deux déterminations, nous avons :

$$10^{-2} \text{ M/l} \leq (\text{Phénanthrène}) \leq 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ M/l.}$$

Nous avons représenté, dans le tableau VI, les valeurs que nous avons obtenues par le calcul.

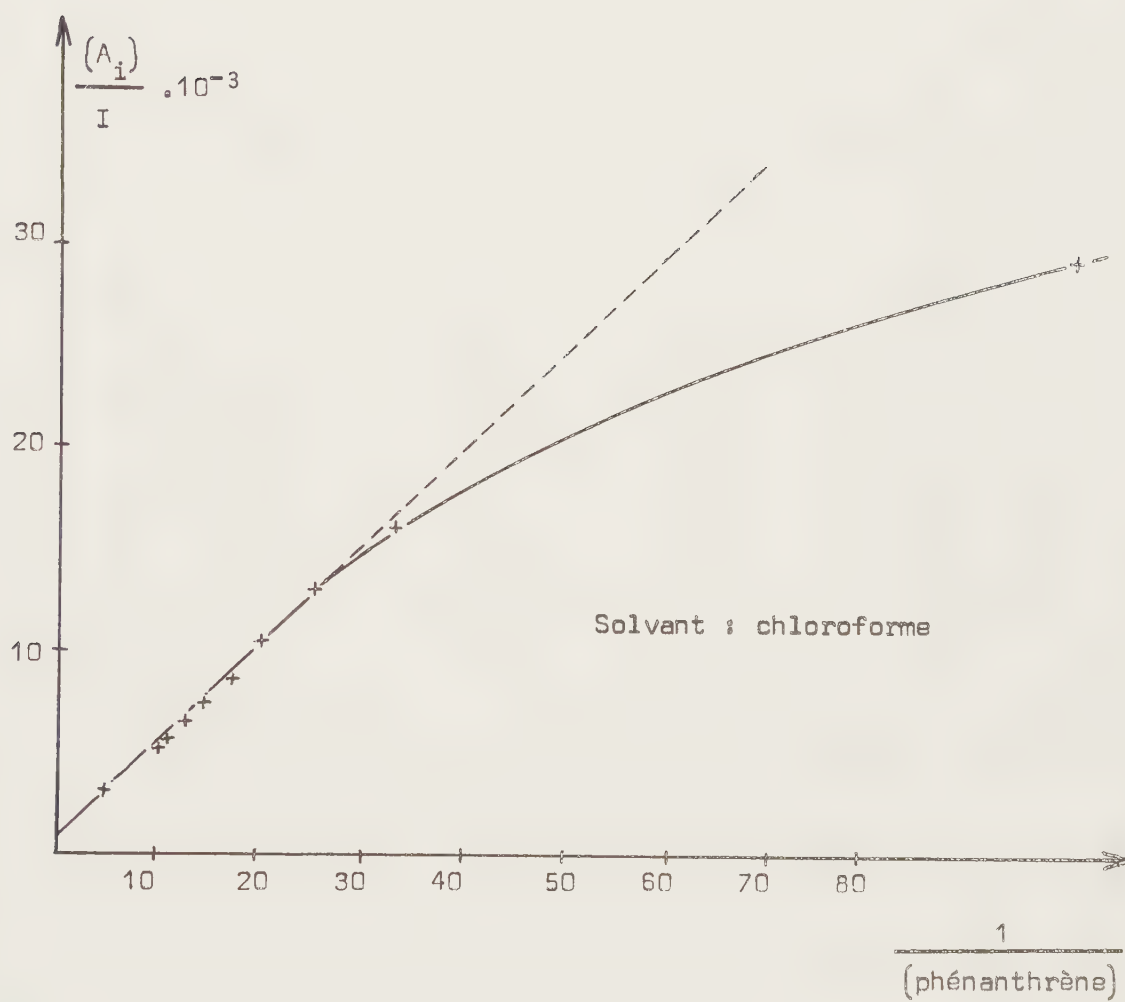
TABLEAU VI

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe chloranile-phénanthrène
en solution dans CHCl_3

λ_A°	K^{-1}	$K \text{ l/M}$	ϵ_c
4500	0,62	1,61	1130
4550	0,605	1,65	1010
4600	0,55	1,81	1120
4650	0,46	2,17	1010
4700	0,47	2,12	1050
4750	0,475	2,10	1230
4800	0,43	2,32	1000
4850	0,5	2	1130
4900	0,555	2,19	1040
4950	0,48	2,08	1060
5000	0,455	2,19	1000

$$K_{\text{moyen}} = 2,01 \text{ l/M}$$

$$\epsilon_{\text{moyen}} = 1060$$



Complexe chloranile-phénanthrène

- Figure 31 -

La valeur obtenue graphiquement est plus faible ; elle est de 1,20 l/M. Nous avons fait une étude parallèle dans le tétrachlorure de carbone, avec toujours 10^{-2} M/l $\leq$ (Phénanthrène) $\leq 1,2 \cdot 10^{-1}$ M/l ; les résultats sont donnés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe chloranile-phénanthrène en solution dans CCl_4

λ°_A	K^{-1}	K l/M	ϵ_c
4400	0,213	0,47	630
4500	0,31	0,32	980
4600	0,222	0,45	830
4700	0,243	0,41	1070
4800	0,205	0,49	740
4900	0,21	0,48	780
5000	0,235	0,43	870
5100	0,32	0,31	920
5200	0,388	0,26	920

$$K_{\text{moyen}} = 0,38 \text{ l/M}$$

$$\epsilon_{\text{moyen}} = 850$$

c) Chloranile-Anthracène

$$10^{-2} \text{ M/l} \leq (\text{Anthracène}) \leq 8 \cdot 10^{-2} \text{ M/l.}$$

$$K_{\text{moyen}} = 3,09 \text{ l/M}$$

$$\epsilon_{\text{moyen}} = 570$$

TABLEAU VIII

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe chloranile-anthracène
en solution dans CHCl_3

λ_A°	K^{-1}	K l/M	ϵ_c
5500	0,31	3,22	350
5600	0,265	3,77	350
5700	0,27	3,70	390
5800	0,3	3,33	460
5900	0,325	3,08	540
6000	0,325	3,08	560
6050	0,375	2,67	650
6100	0,36	2,78	630
6150	0,315	3,17	580
6200	0,34	2,94	630
6250	0,35	2,86	650
6300	0,365	2,74	570
6350	0,3	3,33	550
6400	0,33	3,03	600
6450	0,335	3,99	600
6500	0,275	3,64	500
6600	0,405	2,47	690
6800	0,490	2,04	750
6900	0,525	1,90	750

d) Chloranile- α -Naphtol

$$10^{-2} \text{ M/l} \leq (\alpha\text{-Naphtol}) \leq 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ M/l.}$$

TABLEAU IX

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe chloranile- α -naphtol
en solution dans CHCl_3

λ_A°	K^{-1}	K 1/M	ϵ_c
5000	0,20	5	370
5100	0,17	5,88	340
5200	0,15	6,67	310
5300	0,12	8,33	270
5400	0,12	8,33	260
5500	0,105	9,52	240
5600	0,1	10	235
5700	0,095	10,53	230
5800	0,095	10,53	200
5900	0,085	11,77	180
6000	0,085	11,77	170
6100	0,08	12,5	150

$$K_{\text{moyen}} = 8,55 \text{ 1/M}$$

$$\epsilon_{\text{moyen}} = 240$$

e) Chloranile- β -Naphтол

$$10^{-2} \text{ M/l} \leq (\beta\text{-Naphтол}) \leq 10^{-1} \text{ M/l.}$$

TABLEAU X

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe chloranile- β -naphтол
en solution dans CHCl_3

λ_A°	K^{-1}	K l/M	ϵ_c
4700	0,515	1,94	890
4800	0,47	2,13	810
4900	0,65	1,54	1050
5200	0,75	1,33	1090
5400	0,65	1,54	950
5500	0,55	1,82	800
5600	0,59	1,70	800
5700	0,51	1,96	670
5800	0,555	1,80	700
5900	0,545	1,84	620
6000	0,75	1,33	750
6100	0,765	1,31	670

$$K_{\text{moyen}} = 1,64 \text{ l/M}$$

$$\epsilon_{\text{moyen}} = 820$$

f) Chloranile- α -Naphthylamine

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ M/l} \leq (\alpha\text{-Naphthylamine}) \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ M/l.}$$

TABLEAU XI

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe chloranile- α -naphthylamine
en solution dans CHCl_3

λ_A°	K^{-1}	K 1/M	ϵ_c
5600	0,345	2,90	1150
5800	0,355	2,82	1350
5900	0,355	2,82	1340
6000	0,362	2,76	1350
6100	0,375	2,67	1500
6200	0,375	2,67	1520
6300	0,315	3,17	1310
6400	0,38	2,63	1560
6500	0,375	2,67	1520
6600	0,345	2,90	1380

$$K_{\text{moyen}} = 2,79 \text{ 1/M}$$

$$\epsilon_{\text{moyen}} = 1400$$

g) Chloranile- β -Naphthylamine

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ M/l} \leq (\beta\text{-Naphthylamine}) \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ M/l.}$$

TABLEAU XII

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe chloranile- β -naphthylamine
en solution dans CHCl_3

λ_A°	K^{-1}	K 1/M	ϵ_c
5900	0,23	4,35	950
5950	0,205	4,88	1050
6000	0,235	4,26	1080
6050	0,25	4	750
6100	0,215	4,65	1020
6150	0,2	5	950
6200	0,27	4,70	1240
6250	0,21	4,76	1000
6300	0,26	3,85	1200
6350	0,24	4,17	1120
6400	0,165	6,06	810
6450	0,175	5,71	840
6500	0,175	5,71	820

$$K_{\text{moyen}} = 4,76 \text{ 1/M}$$

$$\epsilon_{\text{moyen}} = 990$$

h) Chloranile-1,2-Benzanthracène

$$10^{-2} \text{ M/l} \leq (1,2\text{-Benzanthracène}) \leq 10^{-1} \text{ M/l}.$$

$$K_{\text{moyen}} = 1,28 \text{ l/M}.$$

3 - Complexes avec la 1,4-Naphtoquinone -

Nous avons pu déterminer la constante de formation uniquement pour le complexe 1,4-naphtoquinone-pyrène (Fig. 32).

La concentration en naphtoquinone est de 10^{-3} M/l , alors que celle du pyrène varie de 10^{-2} M/l à $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ M/l}$.

Les résultats sont donnés dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Valeurs de K et ϵ_c pour le complexe 1,4-naphtoquinone-pyrène en solution dans CHCl_3

λ_A°	K^{-1}	$K \text{ l/M}$	ϵ_c
4200	0,205	4,88	640
4250	0,175	5,71	520
4300	0,255	3,92	680
4350	0,41	2,44	920
4400	0,5	2	1040
4450	0,51	1,96	1040
4500	0,37	2,70	920
5500	0,625	1,6	1360

$$K_{\text{moyen}} = 2,62 \text{ l/M}$$

$$\epsilon_{\text{moyen}} = 890$$



Spectre d'absorption du complexe
1,4-naphtoquinone-pyrène en solution dans CHCl_3

IV - CONCLUSION -

Dans le cas où nous avons fait deux déterminations, avec des méthodes de calcul différentes, nous avons pu constater des écarts appréciables entre les valeurs obtenues. La détermination graphique paraît très imprécise et peu justifiée, puisque la relation $1/K$ n'est pas toujours une relation linéaire (figures 30 et 31).

Nous constatons d'autre part, une certaine dispersion de la constante de formation selon la longueur d'onde utilisée. Nous avons pu vérifier que ces variations n'obéissent à aucune loi bien déterminée, mais semblent provenir d'incertitudes sur les grandeurs expérimentales : erreurs sur les concentrations initiales en donneur et en accepteur, erreurs sur la lecture de I , erreurs sur la détermination du point de concours des coniques (épaisseur du trait de crayon, étroitesse du faisceau, etc...).

SZENT-GYÖRGYI (¹⁸) a relié la possibilité de formation d'un complexe par transfert de charge aux propriétés électroniques de la région K , au sens de *PULLMAN* (¹⁴), des molécules de donneur et d'accepteur. Nous rappelons que l'ordre de réactivité croissante de la région K , d'après *PULLMAN*, est strictement parallèle à l'ordre croissant d'activité cancérigène.

Le 1,2-benzanthracène est cancérigène, la β -naphthylamine aussi, alors que tous les autres hydrocarbures utilisés comme donneurs ne le sont pas.

Nous avons donc, grâce aux résultats de *PULLMAN*, dressé un tableau pour comparer les propriétés électroniques de cette région de la molécule, avec les valeurs numériques des constantes de formation.

La région K est caractérisée par deux nombres : l'énergie d'orthopolarisation ($E_{O.P.}$) qui est l'énergie nécessaire pour localiser simultanément deux électrons entre deux carbones adjacents, c'est-à-dire

pratiquement pour localiser une liaison double dans une position donnée et la soustraire à la conjugaison de l'ensemble et la plus faible des énergies de polarisation des deux carbones mis en jeu ($E.P.C_{\min}$).

TABLEAU XIV

	<i>Région K</i>			K 1/M
	$E.P.O_0$	$E.P.C_{\min}$	Σ	
Anthracène	1,20	2,33	3,53	3,09
Phénanthrène	1,00	2,30	3,36	2,01
Pyrène	1,06	2,27	3,33	1,86
1,2-benzanthracène	1,03	2,26	3,29	1,28

Nous constatons sur ce tableau une évolution parallèle de Σ et de K. Ceci est un indice en faveur d'une réaction de transfert de charge n'intéressant qu'une partie du nuage électronique du donneur. Il est bien évident toutefois que les propriétés cancérigènes de la molécule, dépendant, d'après *PULLMAN*, des propriétés électroniques d'une autre partie de la molécule (*région L*), on ne peut pas espérer trouver de corrélations simples entre les propriétés cancérigènes de la molécule et son aptitude à former des complexes par transfert de charge.

Toutefois, dans le cas différent des naphthylamines, nous constatons sur les deux exemples étudiés que le produit cancérigène (β -naphthylamine) présente la plus grande constante de formation des complexes par transfert de charge.

Pour α -naphthylamine, K = 2,79 1/M

Pour β -naphthylamine, K = 4,76 1/M.

Nous pensons que l'hypothèse de *SZENT-GYÖRGYI* est suffisamment importante en biologie pour justifier des études analogues sur un plus grand nombre de substances et, notamment, sur des substances possédant des propriétés électroniques de la *région L* comparables entre elles et des propriétés électroniques caractérisant la *région K* très différentes.

QUATRIEME PARTIE

INTERACTIONS MOLECULAIRES A L'ETAT EXCITE

INTERACTIONS MOLECULAIRES A L'ETAT EXCITE

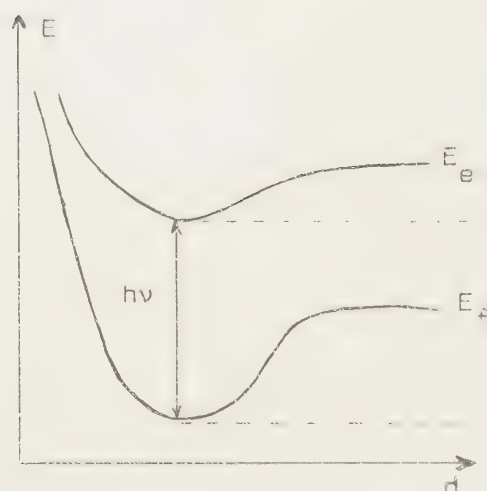


I - INTRODUCTION -

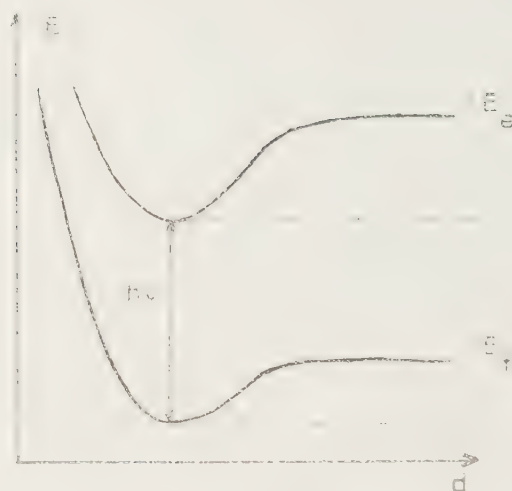
Nous avons montré, précédemment, que l'existence d'une bande d'absorption n'est pas la preuve d'une interactions importante à l'état fondamental. Une interaction importante à l'état fondamental n'est pas non plus la preuve d'une interaction importante à l'état excité.

La figure 33 en fera certainement mieux comprendre la raison.

Dans les deux cas, on peut avoir une bande de même fréquence. Le problème de l'interaction entre molécules dont l'une se trouve à l'état excité est donc posé, et c'est ce problème que nous avons essayé d'élucider par l'étude de l'influence des interactions à l'état fondamental et à l'état excité, sur les spectres de fluorescence.



Interaction importante
à l'état fondamental,
faible à l'état excité



Interaction faible
à l'état fondamental,
importante à l'état excité

- Figure 33 -

Nous allons commencer par rappeler brièvement le mécanisme admis pour rendre compte du phénomène de fluorescence (Fig. 34).

- La fluorescence se trouve toujours à une longueur d'onde supérieure à l'absorption.

- Le spectre de fluorescence est au moins approximativement, l'image dans un miroir du spectre d'absorption (Fig. 35).

- Lorsque la concentration du composé doué de fluorescence augmente, l'intensité de fluorescence augmente d'abord pour diminuer par la suite. Cet autoaffaiblissement de la fluorescence est représenté sur la figure 36, dans le cas de l'anthracène.

- La figure 37 montre l'influence du solvant sur le spectre de fluorescence de l'anthracène. Tous les spectres sont pris dans les mêmes conditions : même ouverture de fentes, mêmes concentrations, même longueur d'onde d'excitation. L'intensité et la position du maximum varient légèrement dans les trois cas.

- La température agit surtout sur l'intensité de la fluorescence. En prenant toujours l'anthracène comme exemple, on s'aperçoit que, lorsque la température diminue, l'intensité de fluorescence augmente (Fig. 38).

- On s'est également aperçu que les accepteurs d'électrons modifient sensiblement le spectre de fluorescence de certaines molécules organiques. Cette modification se traduit surtout par un affaiblissement (*quenching*) plus ou moins important de l'intensité.

C'est ce dernier point qui nous intéresse plus particulièrement.

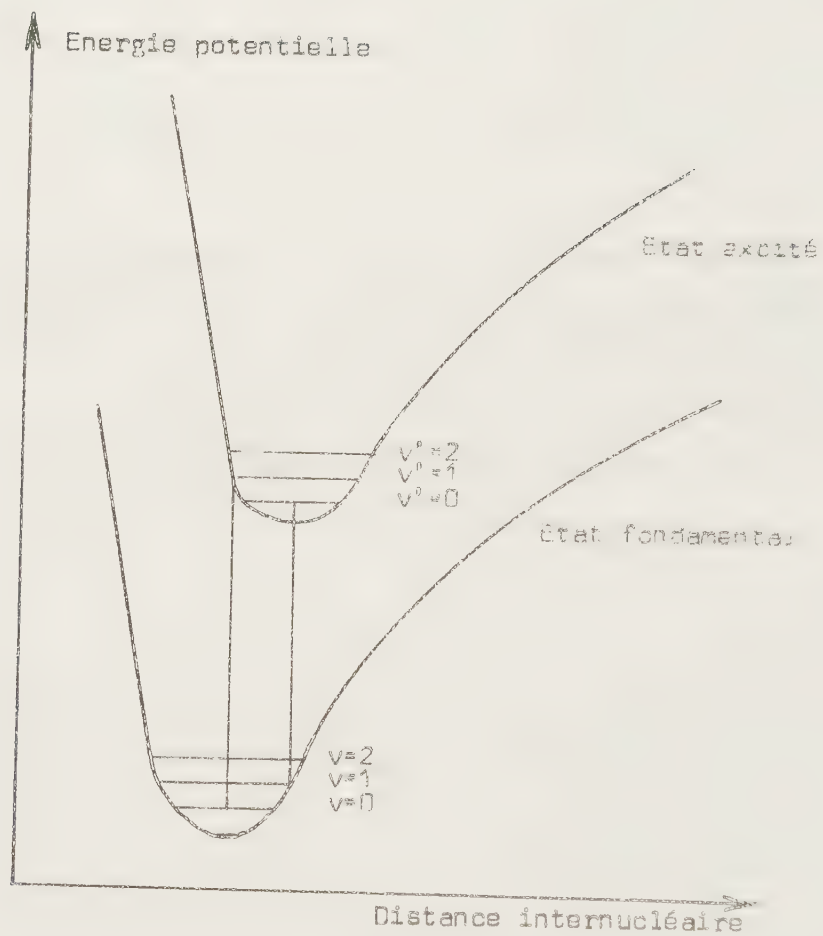
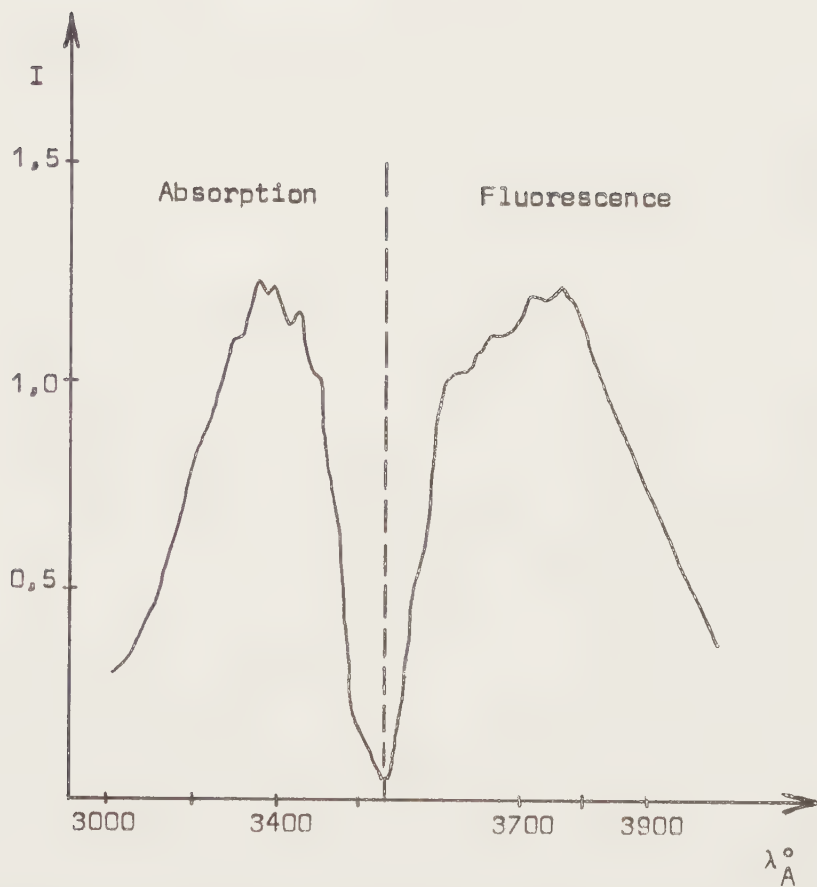
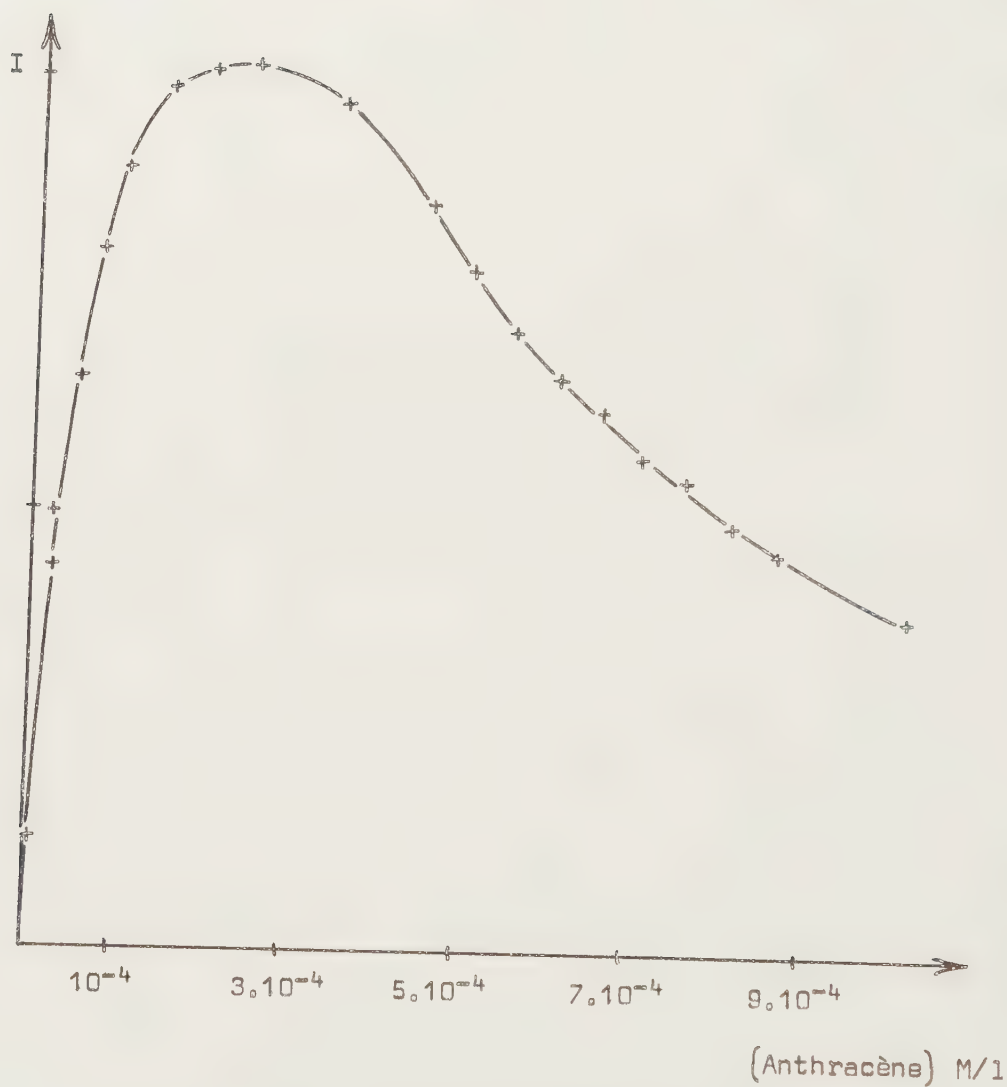


Diagramme énergétique



Spectres d'absorption et d'émission
de la β -naphthylamine 10^{-4} M/l dans l'hexane



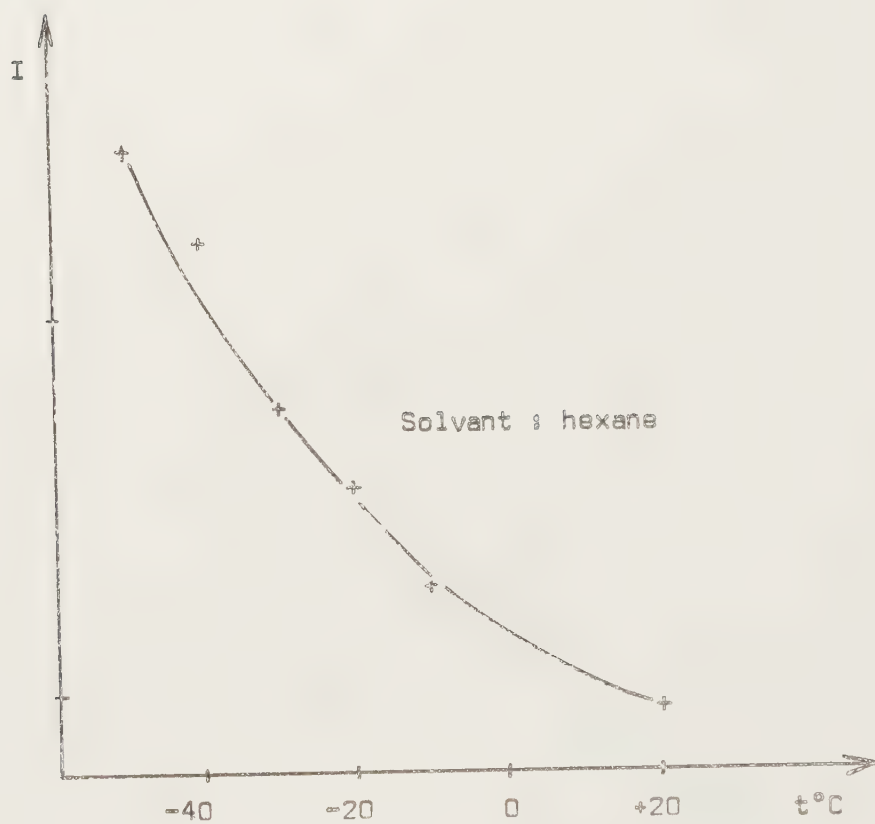
Autoaffaiblissement de 1^oanthracène
solvant : Cyclohexane

- Figure 36 -



Spectres de fluorescence de l'anthracène $4 \cdot 10^{-5}$ M/l dans :

- 1 - cyclohexane
- 2 - heptane
- 3 - hexane



Influence de la température
sur le spectre de fluorescence de l'anthracène $4 \cdot 10^{-5}$ M/l

- Figure 38 -

II - SPECIFICITE DE L'AFFAIBLISSEMENT DE LA FLUORESCENCE PAR CERTAINS ACCEPTEURS D'ELECTRONS -

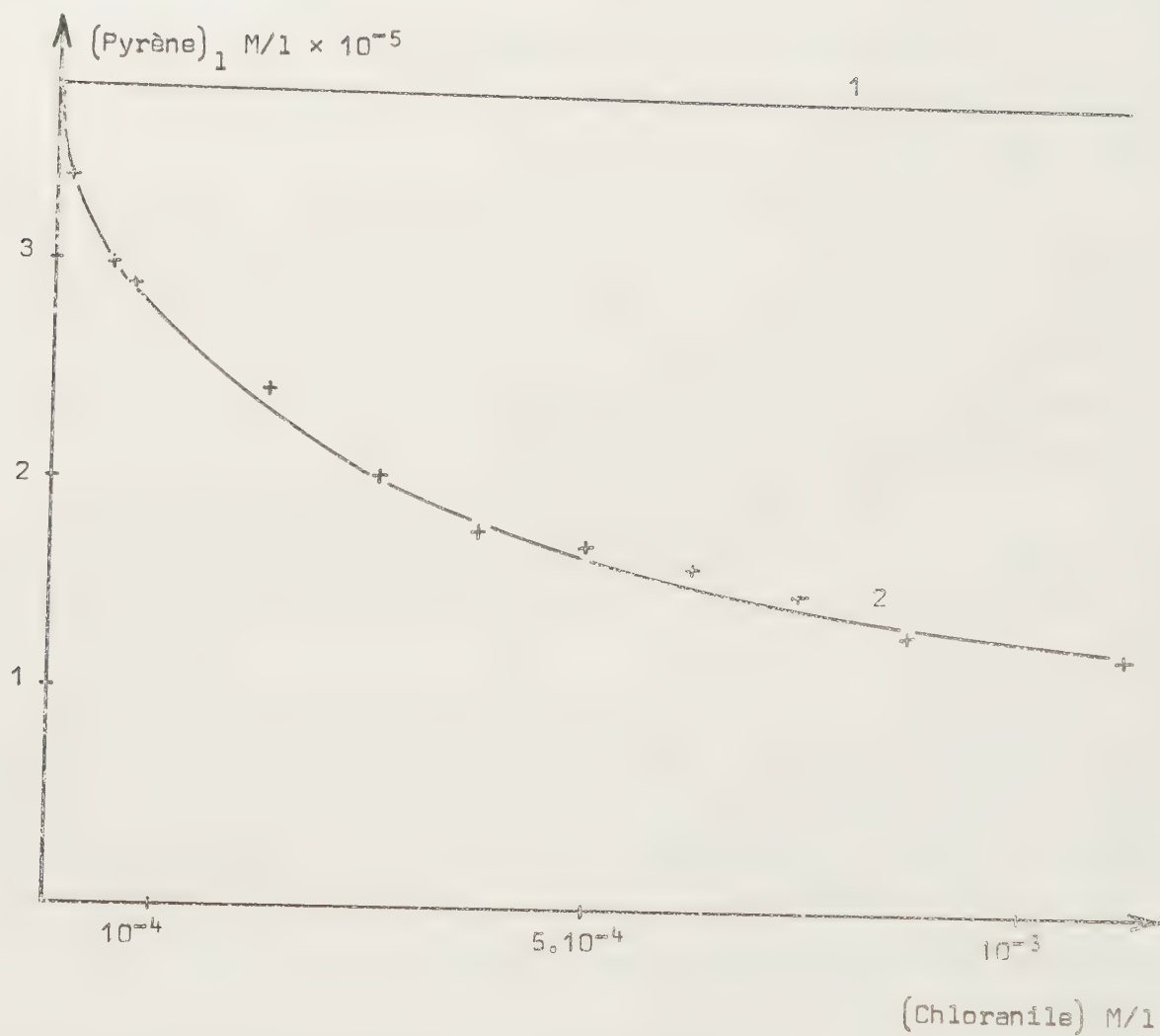
L'étude de l'influence des accepteurs sur le spectre de fluorescence de certains donneurs, montre un affaiblissement important lors de l'addition de concentrations croissantes en accepteur.

Cet affaiblissement varie suivant la nature du complexe donneur-accepteur envisagé et ne peut être expliqué par une réabsorption par l'accepteur lui-même, ou par le complexe formé à l'état fondamental entre le donneur et l'accepteur. En effet, les accepteurs aussi bien que les complexes présentent une absorption négligeable dans le domaine de fluorescence des donneurs.

Pour donner un exemple, l'absorption du chloranile se situe entre 2600 Å et 3100 Å, celle du tétracyanoéthylène entre 2500 Å et 3000 Å, alors que tous les donneurs utilisés présentent une fluorescence au-delà de 3600 Å.

De plus, la formation d'un complexe à l'état fondamental diminue, évidemment, la concentration en donneur libre et pourrait donc suffire à rendre compte de la diminution de fluorescence. Mais, dans tous les cas étudiés, la détermination des constantes de formation des complexes montre que la diminution de la concentration en donneur non complexé est beaucoup trop faible pour rendre compte quantitativement du phénomène.

La figure 39 montre, dans le cas du complexe pyrène-chloranile, la différence qui existe entre la concentration en pyrène libre, calculée expérimentalement, et la concentration en pyrène libre, calculée à partir de la constante de formation estimée précédemment ($K = 1,86$ l/M). La figure 40 est relative au complexe phénanthrène-tétracyanoéthylène ($K = 1,25$ l/M).



1 - Détermination à partir de K
2 - Détermination expérimentale

- Figure 39 -

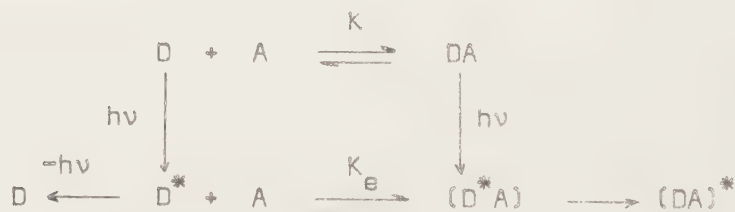


- 1 - Détermination à partir de K
2 - Détermination expérimentale

- Figure 40 -

Mécanisme proposé

Etant donné que l'importance de l'affaiblissement de la fluorescence dépasse largement ce que l'on pouvait attendre de la constante de formation du complexe à l'état fondamental et de l'absorption propre de l'accepteur, il semble que l'on doive faire intervenir une interaction importante entre les molécules excitées du donneur et les molécules de l'accepteur, suivant le schéma ci-dessous :



D et D* représentent, respectivement, les molécules du donneur à l'état fondamental et à l'état excité.

DA et (DA)* représentent les molécules du complexe à l'état fondamental et à l'état excité.

K est la constante de formation du complexe à l'état fondamental.

Un certain nombre de problèmes restent posés quant à la nature de l'interaction à l'état excité.

a - Influence de la température : si l'abaissement de fluorescence est dû à la désactivation par collisions, la diminution de température doit provoquer celle de l'abaissement de fluorescence.

Par contre, si l'abaissement de fluorescence est dû à une interaction spécifique, il augmentera par diminution de la température.

b - Comment évolue le complexe à l'état excité ?

Il peut y avoir, à l'état excité, intervention de la fluorescence du complexe, de celle de l'accepteur et même de la phosphorescence du donneur et du complexe, ce qui complique le problème.

III - PARTIE EXPERIMENTALE -

Nous avons choisi, pour cette étude, les composés suivants : anthracène, pyrène, phénanthrène comme donneurs et, iode, chloranile, tétracyanoéthylène, ménadione, comme accepteurs d'électrons.

Les solvants utilisés sont le cyclohexane, l'hexane, l'heptane, lorsque nous avons choisi l'iode comme accepteur, lors de l'étude des effets du chloranile, du tétracyanoéthylène et de la ménadione, nous avons été obligés d'utiliser le chloroforme, par suite de la faible solubilité de ces trois composés dans les solvants précédents.

Dans tous les cas, nous avons effectué quelques mesures avec des solvants plus visqueux, tels que le tridécano, le tétradécano, le pentadécano et l'hexadécano.

Pour chaque donneur utilisé, nous avons mesuré le taux d'affaiblissement de la fluorescence, I_0/I , (I_0 = intensité du maximum lorsqu'il n'y a pas d'accepteur, I = intensité en présence d'accepteur), en fonction du rapport de la concentration en accepteur à la concentration en donneur, suivant un procédé qui a déjà été utilisé par *Mc CARTIN* (71).

La concentration en donneur est maintenue fixe dans tous les cas, contrairement à la concentration en accepteur qui varie.

A - INFLUENCE du SOLVANT -

Les solvants interviennent sur l'emplacement et l'intensité du spectre de fluorescence.

De plus, certains d'entre eux, agissent comme agent affaiblissant la fluorescence, le tétrachlorure de carbone par exemple.

L'action du tétrachlorure de carbone sur l'anthracène a été étudiée dans l'hexane. La figure 41 représente le taux d'affaiblissement de la fluorescence de l'anthracène en fonction du rapport :

$$\frac{(\text{CCl}_4)}{(\text{Anthracène})}$$

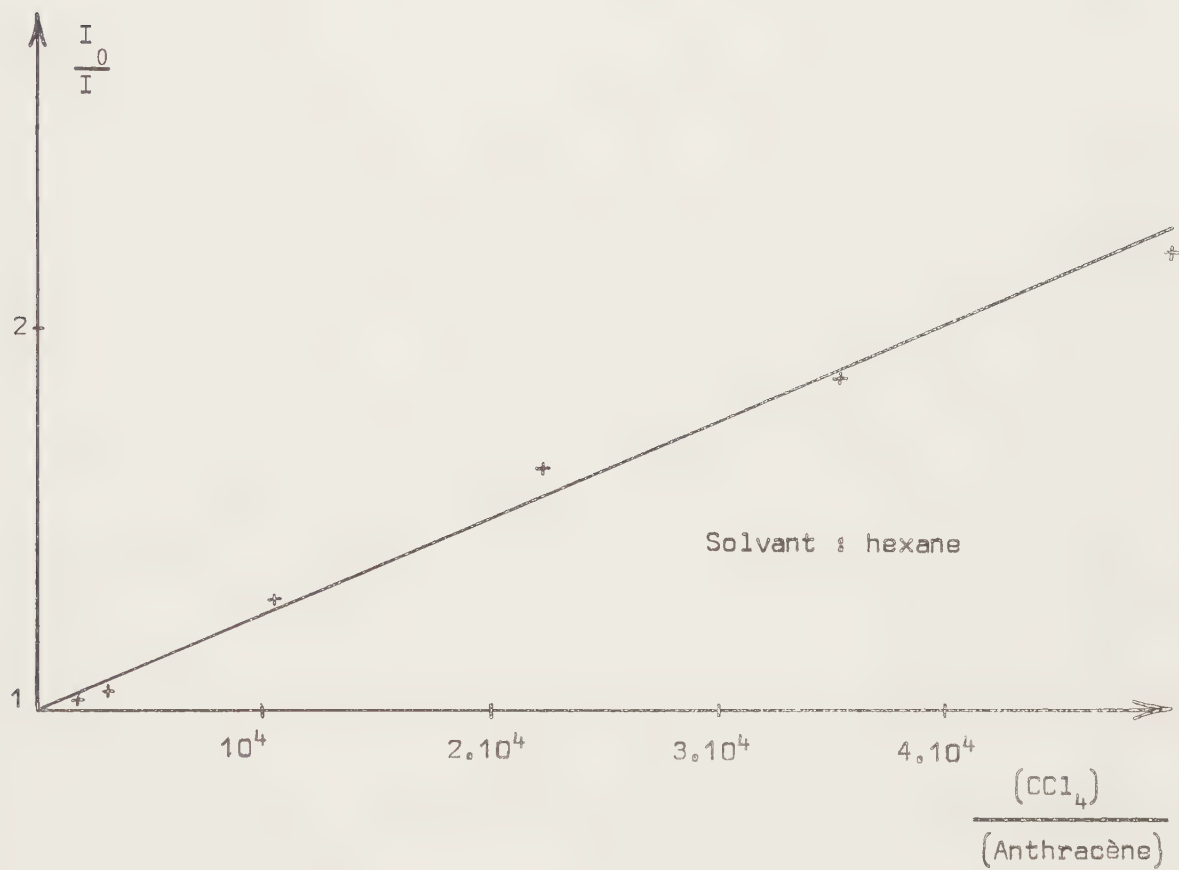
Nous constatons que le taux d'affaiblissement est relativement important.

Nous avons également étudié l'influence de la viscosité du solvant sur le rapport I_0/I pour un même complexe.

Ainsi, l'action de l'iode et du chloranile sur les spectres de fluorescence du pyrène, du phénanthrène et de l'anthracène, a été évaluée dans des solvants inertes, dans le chloroforme et dans les solvants visqueux énumérés ci-dessus.

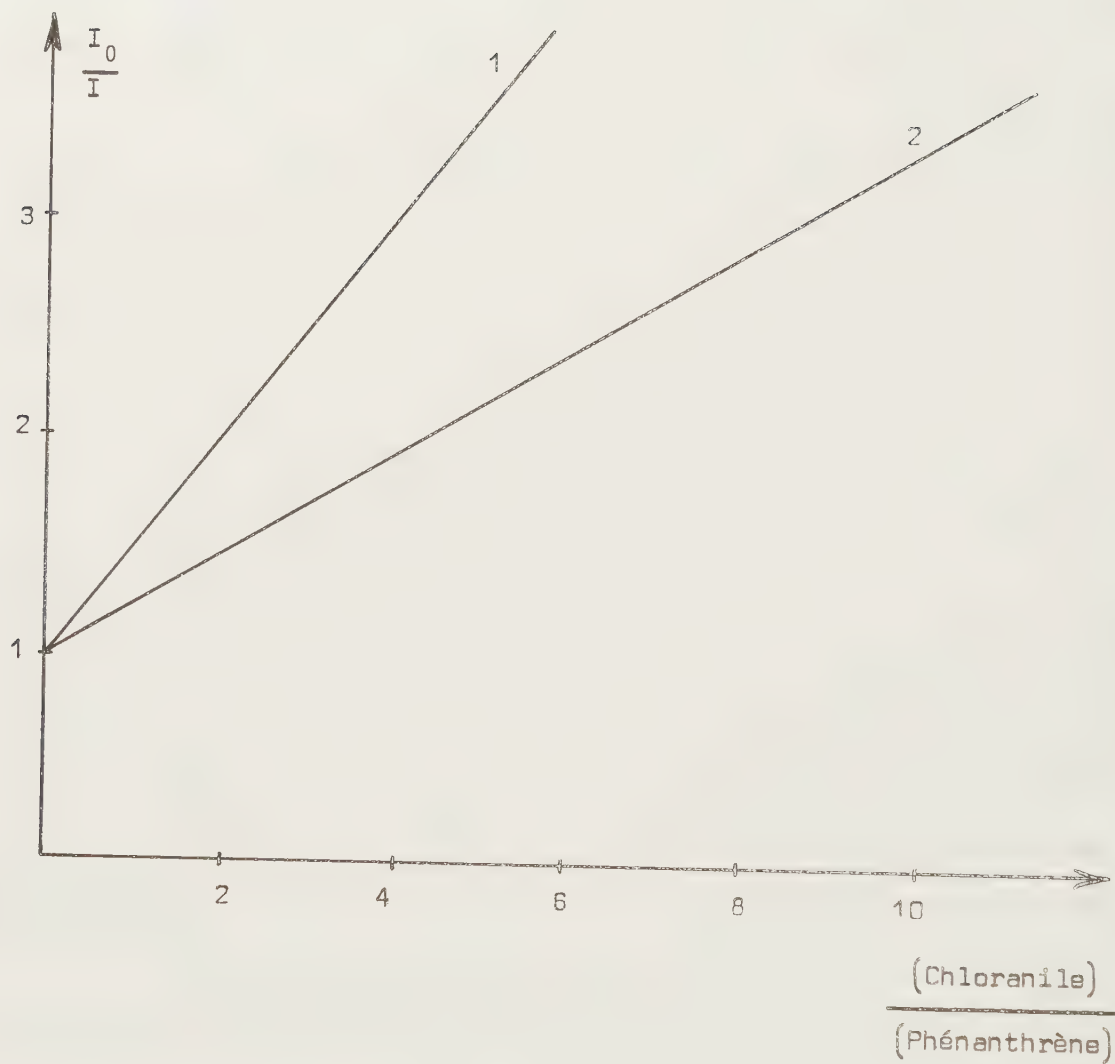
Les résultats obtenus pour les complexes chloranile-phénanthrène, iode-phénanthrène et iode-anthracène sont portés, respectivement, sur les figures 42, 43 et 44.

Nous constatons que, lorsque la viscosité du solvant augmente, le taux d'affaiblissement diminue.

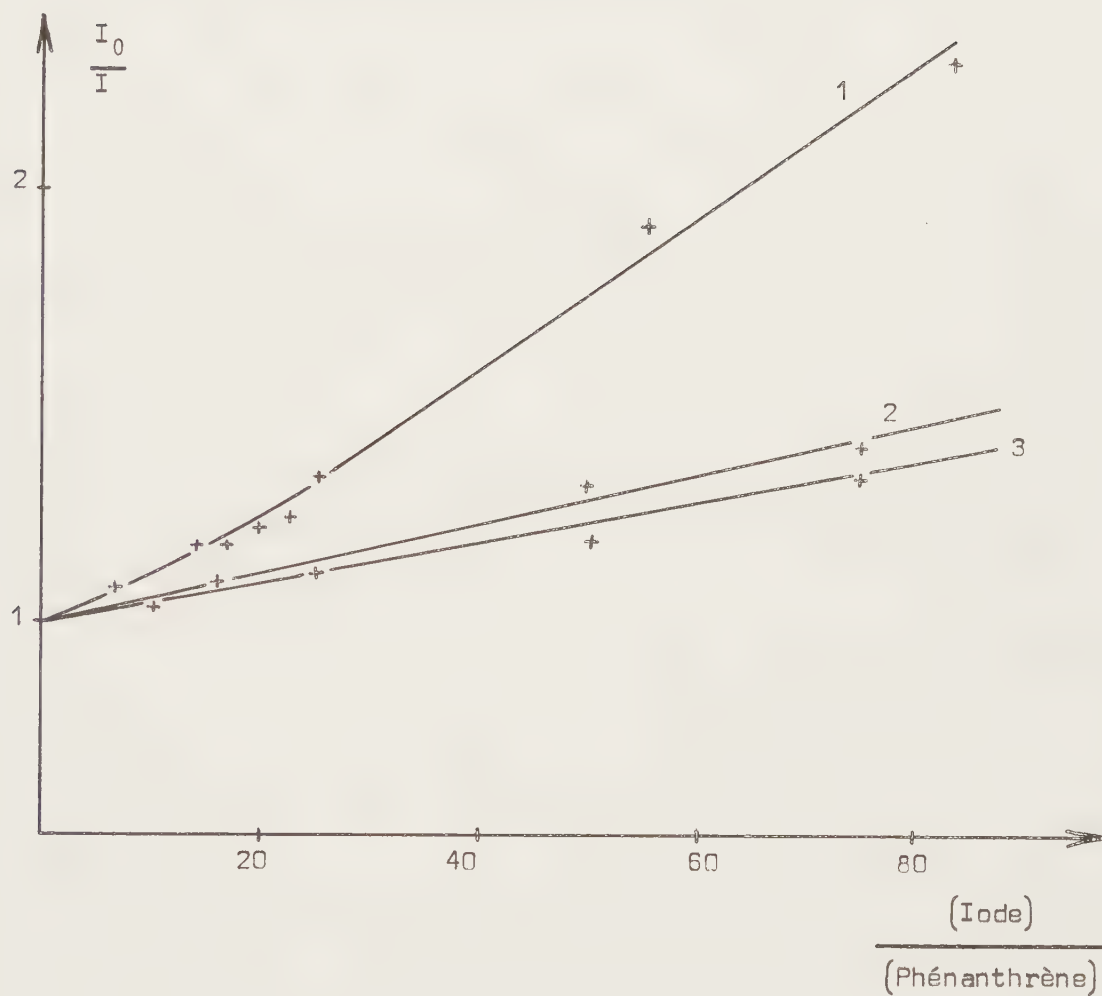


Affaiblissement du spectre d'émission

- Figure 41 -



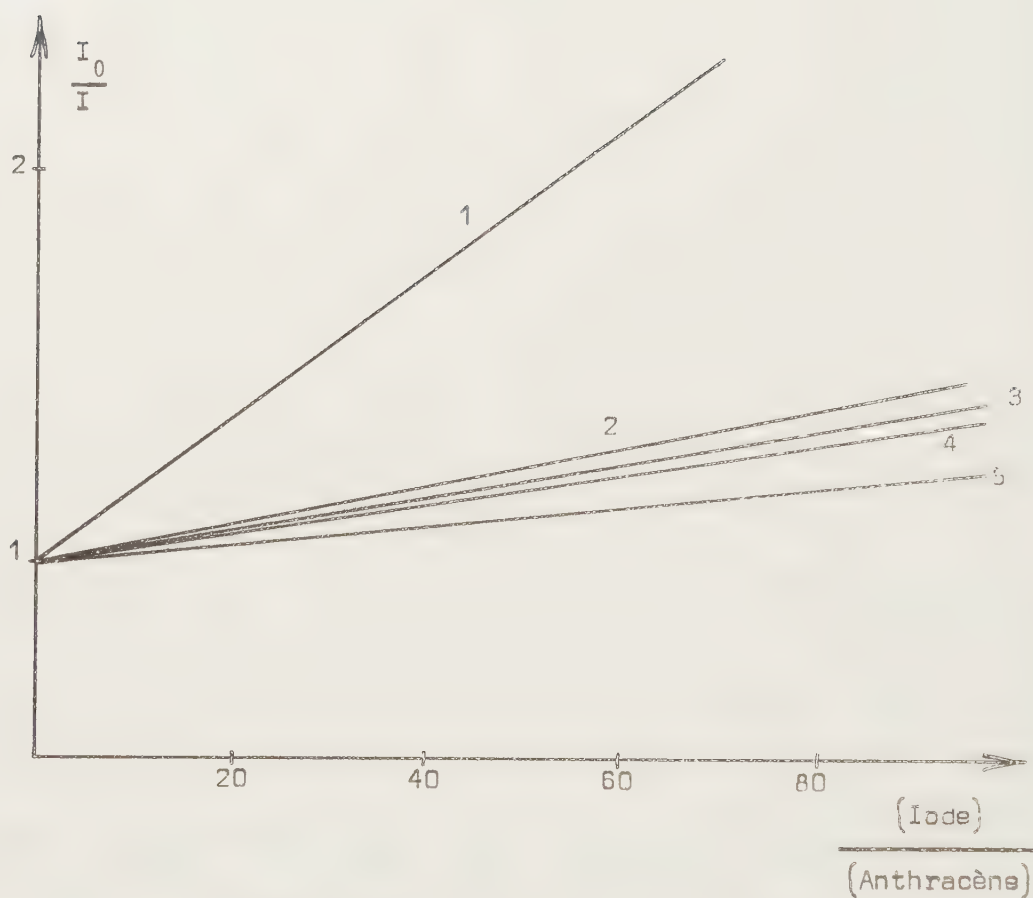
Affaiblissement du spectre d'émission
 1 - dans chloroforme
 2 - dans pentadécane



Affaiblissement du spectre d'émission

- 1 - dans hexane
- 2 - dans pentadécane
- 3 - dans hexadécane

- Figure 43 -



Affaiblissement du spectre d'émission

- 1 - dans cyclohexane
- 2 - dans tridécane
- 3 - dans tétradécane
- 4 - dans pentadécane
- 5 - dans hexadécane

- Figure 44 -

B - INFLUENCE de la TEMPERATURE -

Elle a été déterminée, pour le couple chloranile-anthracène, en solution dans un mélange 1/4, pentane-méthylcyclohexane, à 20°C et à température de l'azote liquide, pour les concentrations suivantes :

$$\begin{aligned} 10^{-4} \text{ M/l} &\leq (\text{Chloranile}) \leq 10^{-3} \text{ M/l} \\ (\text{Anthracène}) &= 10^{-4} \text{ M/l.} \end{aligned}$$

Ces mesures montrent une légère augmentation du taux d'abaissement (Fig. 45).

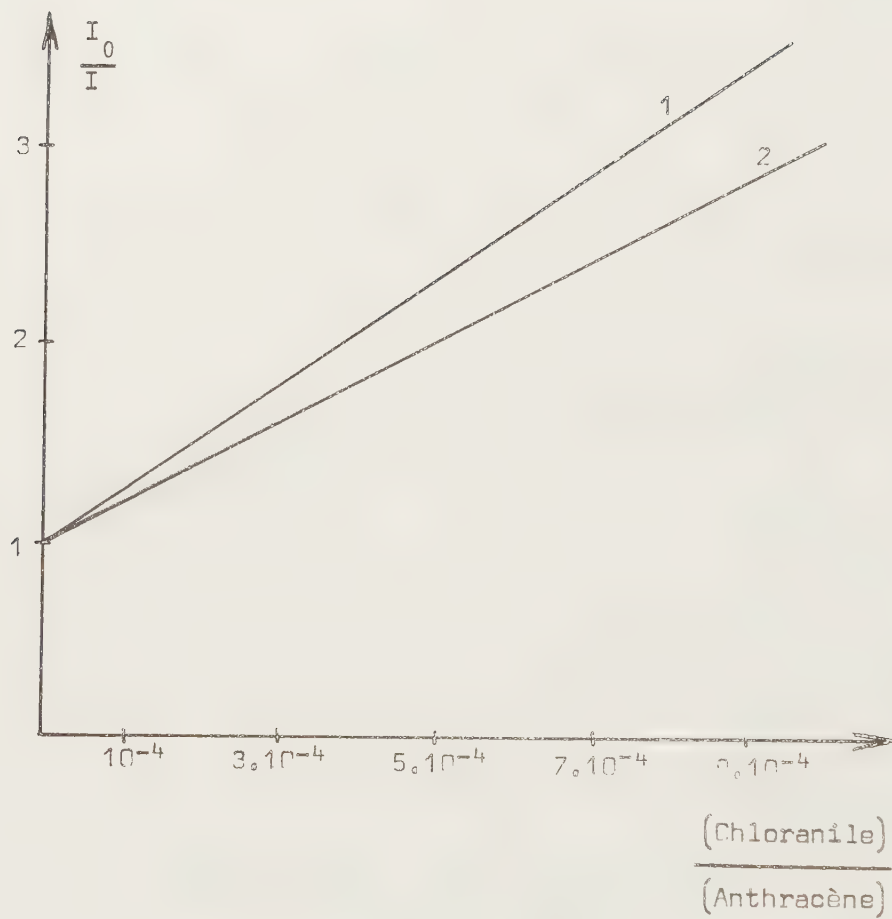
Le sens de l'évolution semble justifier le concept d'une interaction spécifique.

C - INFLUENCE de l'ACCEPTEUR -

L'action des quatre accepteurs utilisés, iode, chloranile, tétracyanoéthylène, ménadione, sur les spectres de fluorescence du pyrène, du phénanthrène et de l'anthracène, a été étudiée.

1 - Utilisation du pyrène comme donneur -

a) Accepteur : Iode (Tableau XV)



Affaiblissement du spectre d'émission

1 - à -180°C

2 - à -20°C

- Figure 45 -

TABLEAU XV

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
de l'iode sur le pyrène

(Iode) M/l	$\frac{(\text{Iode})}{(\text{Pyrène})}$	I	$\frac{I_0}{I}$
0		14,5	1
$7 \cdot 10^{-4}$	77,77	11,3	1,283
$8 \cdot 10^{-4}$	88,88	10,6	1,370
$9 \cdot 10^{-4}$	100	10,2	1,422
10^{-3}	111,11	9,85	1,472
$2 \cdot 10^{-3}$	222,22	7,55	1,921
$3 \cdot 10^{-3}$	333,33	6,2	2,339
$4 \cdot 10^{-3}$	444,44	5,1	2,843
$5 \cdot 10^{-3}$	555,55	4,2	3,452

$$(\text{Pyrène}) = 9 \cdot 10^{-6} \text{ M/l}$$

b) Accepteur : Chloranile

TABEAU XVI

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
du chloranile sur le pyrène

(Chloranile) M/l	$\frac{(\text{Chloranile})}{(\text{Pyrène})}$	I	$\frac{I_0}{I}$
0		9,5	1
10^{-5}	2,63	9,1	1,044
$3 \cdot 10^{-5}$	7,89	8,9	1,067
$5 \cdot 10^{-5}$	13,25	8,2	1,159
$7 \cdot 10^{-5}$	18,41	8,4	1,131
10^{-4}	26,31	8,2	1,159
$2 \cdot 10^{-4}$	52,62	7,4	1,284
$3 \cdot 10^{-4}$	78,93	6,2	1,532
$4 \cdot 10^{-4}$	105,24	5,8	1,638
$5 \cdot 10^{-4}$	131,55	5,3	1,792
$6 \cdot 10^{-4}$	157,86	4,7	2,021
$7 \cdot 10^{-4}$	184,17	4,4	2,160
$8 \cdot 10^{-4}$	210,48	3,75	2,533
10^{-3}	263,1	4	2,375

$$(\text{Pyrène}) = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ M/l}$$

c) Accepteur : Tétracyanoéthylène (TCNE)

TABLEAU XVII

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
de TCNE sur le pyrène

(TCNE) M/l	$\frac{(\text{TCNE})}{(\text{Pyrène})}$	I	$\frac{I_0}{I}$
0		13,3	1
$5 \cdot 10^{-5}$	5	12,8	1,039
$7 \cdot 10^{-5}$	7	12,65	1,051
$9 \cdot 10^{-5}$	9	12,4	1,076
10^{-4}	10	12,3	1,081
$3 \cdot 10^{-4}$	30	11,5	1,157
$5 \cdot 10^{-4}$	50	11,1	1,198
$7 \cdot 10^{-4}$	70	10,5	1,26
$8 \cdot 10^{-4}$	80	10	1,33
$9 \cdot 10^{-4}$	90	10	1,33
10^{-3}	100	9,15	1,454
$2 \cdot 10^{-3}$	200	7,55	1,762
$3 \cdot 10^{-3}$	300	6,3	2,111
$4 \cdot 10^{-3}$	400	5,15	2,583
$5 \cdot 10^{-3}$	500	4,75	2,8

$$(\text{Pyrène}) = 10^{-5} \text{ M/l}$$

d) Accepteur : Ménadione

TABLEAU XVIII

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
de la ménadione sur le pyrène

(Ménadione) M/l	$\frac{\text{(Ménadione)}}{\text{(Pyrène)}}$	I	$\frac{I_0}{I}$
0		85	1
$3 \cdot 10^{-5}$	6	84	1,011
$4 \cdot 10^{-5}$	8	79,5	1,069
$6 \cdot 10^{-5}$	12	71,5	1,188
$8 \cdot 10^{-5}$	16	55	1,545
10^{-4}	20	47	1,808
$2 \cdot 10^{-4}$	40	29,5	2,883
$3 \cdot 10^{-4}$	60	20	4,25
$4 \cdot 10^{-4}$	80	15	5,666
$5 \cdot 10^{-4}$	100	10	8,5

(Pyrène) = $5 \cdot 10^{-6}$ M/l

Pour un rapport $\frac{(\text{Accepteur})}{(\text{Pyrène})}$ identique, comparons les valeurs du rapport $\frac{I_0}{I}$.

Prenons, par exemple, $\frac{(\text{Accepteur})}{(\text{Pyrène})} = 30$ (Fig. 46). Dans ce cas,

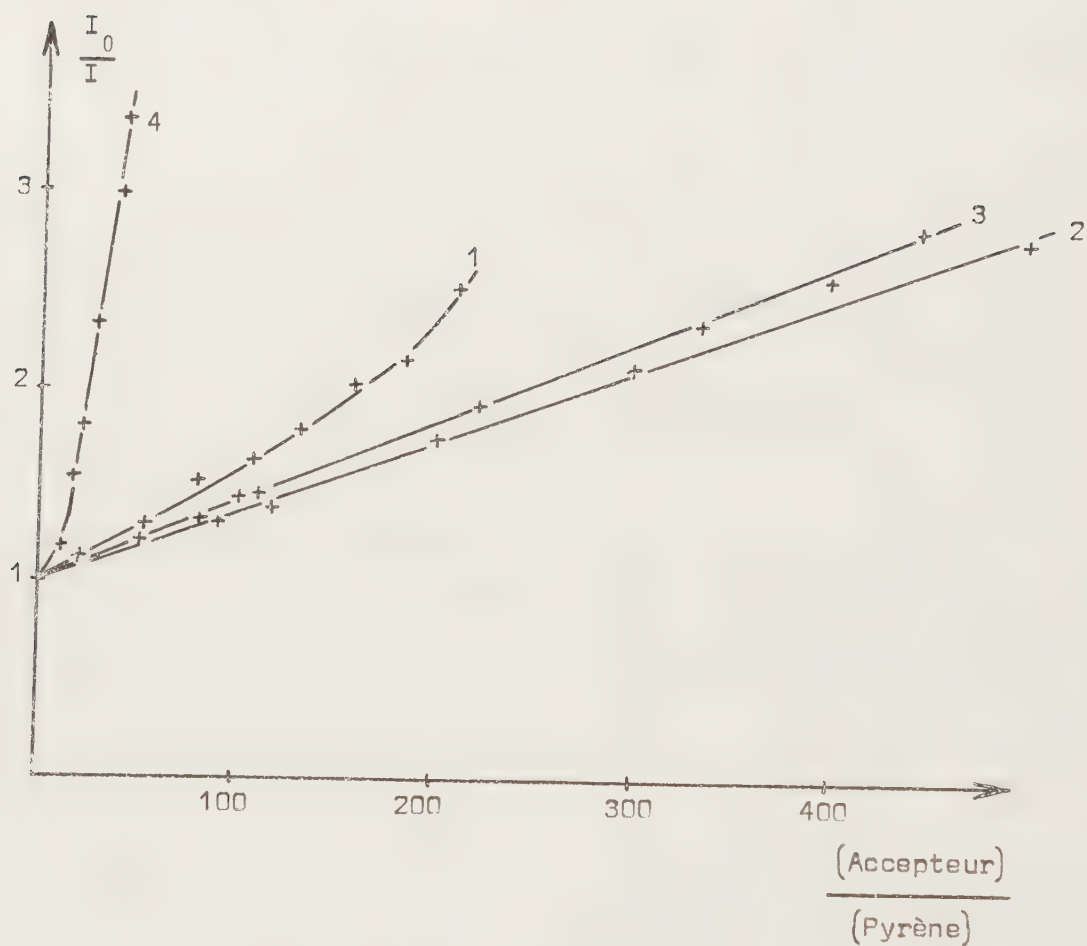
$$\text{pour TCNE} \quad \frac{I_0}{I} = 1,14$$

$$\text{pour iode} \quad \frac{I_0}{I} = 1,16$$

$$\text{pour chloranile} \quad \frac{I_0}{I} = 1,24$$

$$\text{pour ménadione} \quad \frac{I_0}{I} = 3,12$$

A l'état fondamental, les constantes de formation, pour les complexes pyrène-TCNE et pyrène-chloranile, sont respectivement de 9,39 et de 1,86. On constate que dans ce cas précis, le taux d'affaiblissement plus faible correspond à la constante de formation la plus importante.



Affaiblissement du spectre d'émission

- 1 - chloranile
- 2 - TCNE
- 3 - iode
- 4 - ménadione

2 - Utilisation du phénanthrène comme donneur -

a) Accepteur : Iode

TABLEAU XIX

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
de l'iode sur le phénanthrène

(Iode) M/l	$\frac{(\text{Iode})}{(\text{Phénanthrène})}$	I	$\frac{I_0}{I}$
0		7,8	1
$2 \cdot 10^{-4}$	5,555	7,6	1,026
$3 \cdot 10^{-4}$	8,333	7,3	1,068
$4 \cdot 10^{-4}$	11,111	7,05	1,106
$5 \cdot 10^{-4}$	13,888	6,8	1,176
$6 \cdot 10^{-4}$	16,666	6,6	1,182
$7 \cdot 10^{-4}$	19,444	6,4	1,219
$8 \cdot 10^{-4}$	22,222	6,3	1,238
$9 \cdot 10^{-4}$	25	5,8	1,345
10^{-3}	27,777	5,25	1,248
$2 \cdot 10^{-3}$	55,555	4,05	1,926
$3 \cdot 10^{-3}$	83,333	3,4	1,294
$4 \cdot 10^{-3}$	111,111	2,65	1,943
$5 \cdot 10^{-3}$	138,888	2,3	1,391

(Phénanthrène) = $3,6 \cdot 10^{-5}$ M/l

b) Accepteur : Chloranile

TABLEAU XX

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
du chloranile sur le phénanthrène

(Chloranile) M/l	$\frac{(\text{Chloranile})}{(\text{Phénanthrène})}$	I	$\frac{I_0}{I}$
0		7,35	1
10^{-5}	1,25	4,8	1,531
$2 \cdot 10^{-5}$	2,5	3,3	2,227
$3 \cdot 10^{-5}$	3,75	2,5	2,940
$4 \cdot 10^{-5}$	5	2,2	3,341
$5 \cdot 10^{-5}$	6,25	1,35	5,444
$7 \cdot 10^{-5}$	8,75	1	7,35
$8 \cdot 10^{-5}$	10	0,85	8,647

(Phénanthrène) = $8 \cdot 10^{-6}$ M/l

c) Accepteur : Tétracyanoéthylène

TABLEAU XXI

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
de TCNE sur le phénanthrène

(TCNE) M/l	(TCNE) (Phénanthrène)	I	$\frac{I_0}{I}$
0		18,4	1
10^{-4}	2	16,1	1,143
$2 \cdot 10^{-4}$	4	14,9	1,235
$4 \cdot 10^{-4}$	8	13,9	1,324
$6 \cdot 10^{-4}$	12	12,4	1,484
$8 \cdot 10^{-4}$	16	11,2	1,643
10^{-3}	20	9,9	1,859
$2 \cdot 10^{-3}$	40	6,5	2,831
$3 \cdot 10^{-3}$	60	4,6	4
$4 \cdot 10^{-3}$	80	3,2	5,750
$5 \cdot 10^{-3}$	100	2,1	8,762

(Phénanthrène) = $5 \cdot 10^{-5}$ M/l

d) Accepteur : Ménadione

TABLEAU XXII

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
de la ménadione sur le phénanthrène

(Ménadione) M/l	$\frac{(\text{Ménadione})}{(\text{Phénanthrène})}$	I	$\frac{I_0}{I}$
0		147	1
10^{-4}	1,666	109	1,348
$2 \cdot 10^{-4}$	3,333	85	1,729
$3 \cdot 10^{-4}$	4,999	64,5	2,279
$4 \cdot 10^{-4}$	6,666	51,5	2,854
$5 \cdot 10^{-4}$	8,333	41,5	3,542
$6 \cdot 10^{-4}$	9,999	33	4,454
$7 \cdot 10^{-4}$	11,666	28	5,25
$8 \cdot 10^{-4}$	13,222	23	6,391
$9 \cdot 10^{-4}$	14,999	19	7,789
10^{-3}	16,666	16	9,187

(Phénanthrène) = $6 \cdot 10^{-5}$ M/l

Comparons les valeurs du rapport $\frac{I_0}{I}$ pour $\frac{(\text{Accepteur})}{(\text{Phénanthrène})} = 8_0$.
(Fig. 47).

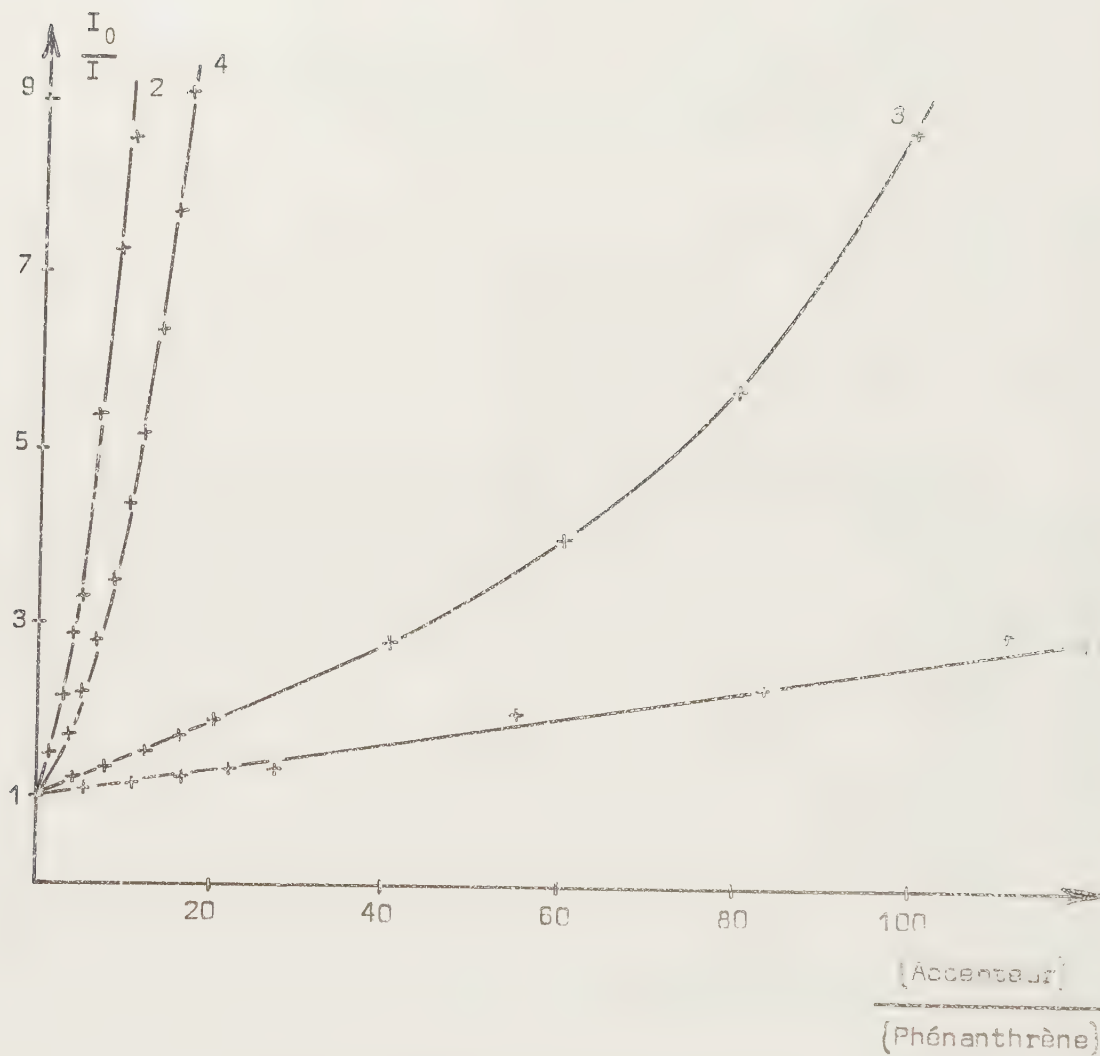
Pour	Iode	$\frac{I_0}{I} = 1,15$
------	------	------------------------

Pour	TCNE	$\frac{I_0}{I} = 1,33$
------	------	------------------------

Pour	Ménadione	$\frac{I_0}{I} = 3,15$
------	-----------	------------------------

Pour	Chloranile	$\frac{I_0}{I} = 6$
------	------------	---------------------

Les constantes de formation, à l'état fondamental, des complexes phénanthrène-TCNE et phénanthrène-chloranile, sont respectivement de 12,5 et de 2,01. De la même manière que pour le pyrène, le taux d'affaiblissement le plus important correspond à la constante de formation la plus faible.



Affaiblissement du spectre d'émission

- 1 - chloranile
- 2 - TCNE
- 3 - iode
- 4 - ménadione

- Figure 47 -

3 - Utilisation de l'anthracène comme donneur -

a) Accepteur : Iode

TABLEAU XXIII

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
de l'iode sur l'anthracène

(Iode) M/l	$\frac{(\text{Iode})}{(\text{Anthracène})}$	I	$\frac{I_0}{I}$
0		27,2	1
10^{-4}	1	26,97	1,01
$2 \cdot 10^{-4}$	2	26,26	1,04
$4 \cdot 10^{-4}$	4	25	1,09
$6 \cdot 10^{-4}$	6	24,35	1,12
$8 \cdot 10^{-4}$	8	23,25	1,17
$2 \cdot 10^{-3}$	20	19,9	1,37
$4 \cdot 10^{-3}$	40	15,95	1,71
$5 \cdot 10^{-3}$	50	13,3	2,05

$$(\text{Anthracène}) = 10^{-4} \text{ M/l}$$

b) Accepteur : Chloranile

TABLEAU XXIV

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
du chloranile sur l'anthracène

(Chloranile) M/l	$\frac{(\text{Chloranile})}{(\text{Anthracène})}$	I	$\frac{I_0}{I}$
0		20,8	1
$8 \cdot 10^{-5}$	8	18,5	1,124
10^{-4}	10	18	1,156
$2 \cdot 10^{-4}$	20	16,9	1,231
$3 \cdot 10^{-4}$	30	15,65	1,329
$4 \cdot 10^{-4}$	40	13,8	1,507
$5 \cdot 10^{-4}$	50	13	1,5
$6 \cdot 10^{-4}$	60	11,6	1,793
$7 \cdot 10^{-4}$	70	10,7	1,944
$8 \cdot 10^{-4}$	80	9,6	2,167
10^{-3}	100	8,25	2,521

(Anthracène) = 10^{-5} M/l

c) Accepteur : Tétracyanoéthylène

TABLEAU XXV

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
de TCNE sur l'anthracène

(TCNE) M/l	$\frac{(\text{TCNE})}{(\text{Anthracène})}$	I	$\frac{I_0}{I}$
0		22,5	1
$4 \cdot 10^{-5}$	0,625	21,6	1,042
$8 \cdot 10^{-5}$	1,25	18,1	1,243
10^{-4}	1,563	16,75	1,343
$2 \cdot 10^{-4}$	3,125	11,75	1,913
$3 \cdot 10^{-4}$	4,688	7,05	2,830
$4,8 \cdot 10^{-4}$	7,5	3,5	6,429
$6 \cdot 10^{-4}$	9,375	3,1	7,258
$8 \cdot 10^{-4}$	12,5	1,4	16,071
10^{-3}	15,625	0,7	32,143
$2 \cdot 10^{-3}$	31,25	0,3	75

$$(\text{Anthracène}) = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$$

d) Accepteur : Ménadione

TABLEAU XXVI

Affaiblissement de la fluorescence dû à l'action
de la ménadione sur l'anthracène

(Ménadione) M/l	$\frac{(\text{Ménadione})}{(\text{Anthracène})}$	I	$\frac{I_0}{I}$
0		98	1
10^{-6}	0,363	102	0,960
$5 \cdot 10^{-6}$	1,818	116	0,844
10^{-5}	3,636	88	1,113
$2 \cdot 10^{-5}$	7,272	90	1,088
$3 \cdot 10^{-5}$	10,908	82	1,195
$4 \cdot 10^{-5}$	14,545	83	1,180
$5 \cdot 10^{-5}$	18,181	76	1,289
$6 \cdot 10^{-5}$	21,817	74	1,324
$7 \cdot 10^{-5}$	25,454	71	1,380
$8 \cdot 10^{-5}$	29,090	67,5	1,451
$9 \cdot 10^{-5}$	32,726	64	1,531
10^{-4}	36,363	61	1,606
$2 \cdot 10^{-4}$	72,727	50,5	1,940
$3 \cdot 10^{-4}$	109,090	36	2,722
$4 \cdot 10^{-4}$	145,454	28	3,500
$5 \cdot 10^{-4}$	181,818	23	4,260

$$(\text{Anthracène}) = 2,75 \cdot 10^{-6} \text{ M/l}$$

Comparons les différentes valeurs de $\frac{I_0}{I}$ pour $\frac{(\text{Accepteur})}{(\text{Anthracène})} = 10$ (Fig. 48).

$$\text{Pour Chloranile} \quad \frac{I_0}{I} = 1,1$$

$$\text{Pour Ménadione} \quad \frac{I_0}{I} = 1,12$$

$$\text{Pour Iode} \quad \frac{I_0}{I} = 1,15$$

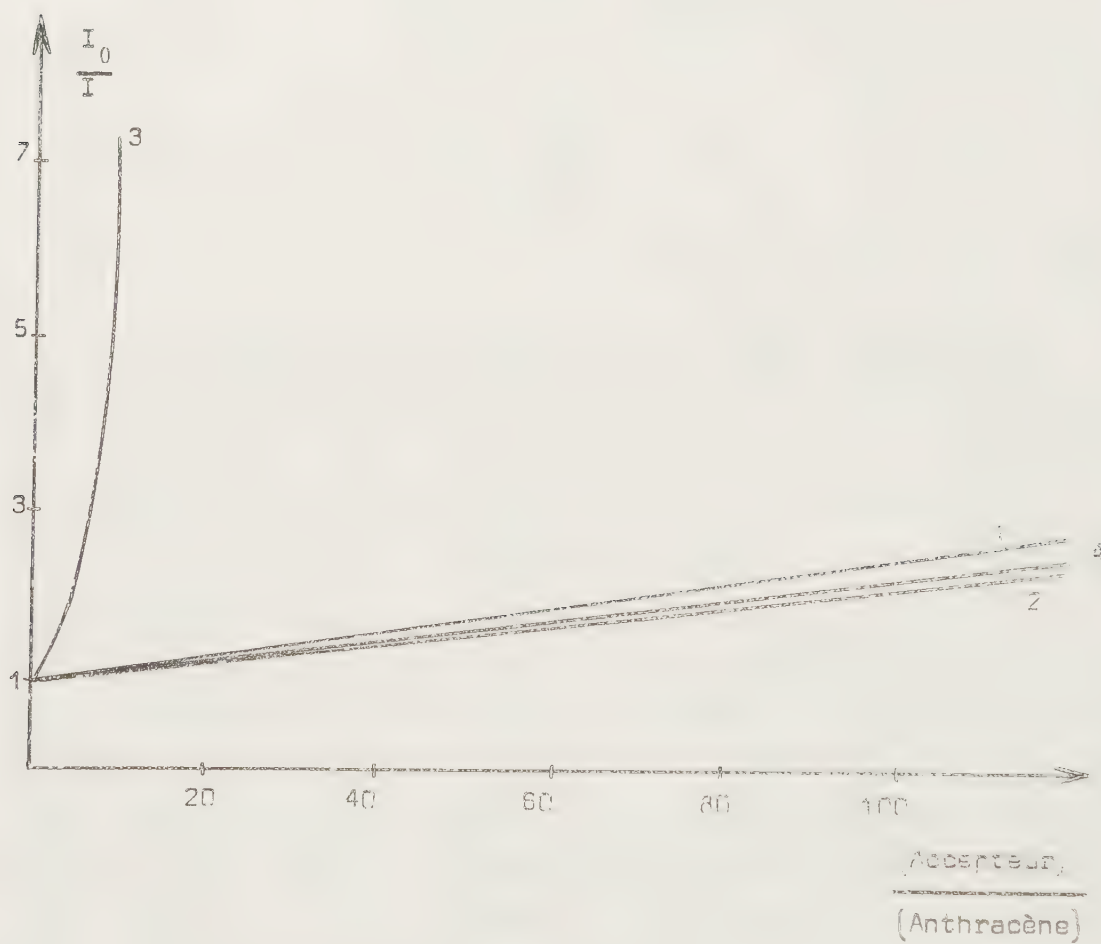
$$\text{Pour TCNE} \quad \frac{I_0}{I} = 6,5$$

Nous constatons que dans le cas de l'anthracène, le taux d'affaiblissement de la fluorescence évolue différemment que dans le cas du pyrène ou du phénanthrène.

L'affaiblissement provoqué par le tétracyanoéthylène est beaucoup plus important que celui provoqué par le chloranile.

On peut, cependant, difficilement conclure pour l'anthracène qui est un cas particulier. En effet (⁷²), le tétracyanoéthylène donne, avec l'anthracène, une réaction de *DIELS-ALDER*. La lumière excitatrice de 3600 Å provoque alors la décomposition du produit obtenu. Cette réaction supplémentaire peut être la raison pour laquelle le taux d'affaiblissement du spectre de fluorescence de l'anthracène n'évolue pas de la même manière que le pyrène et le phénanthrène avec les accepteurs.

Si on compare l'action des accepteurs sur le pyrène et le phénanthrène, on s'aperçoit que l'iode a une influence presque identique à celle du tétracyanoéthylène et que le comportement de la ménadione est peu différent du comportement du chloranile.



Affaiblissement du spectre d'émission

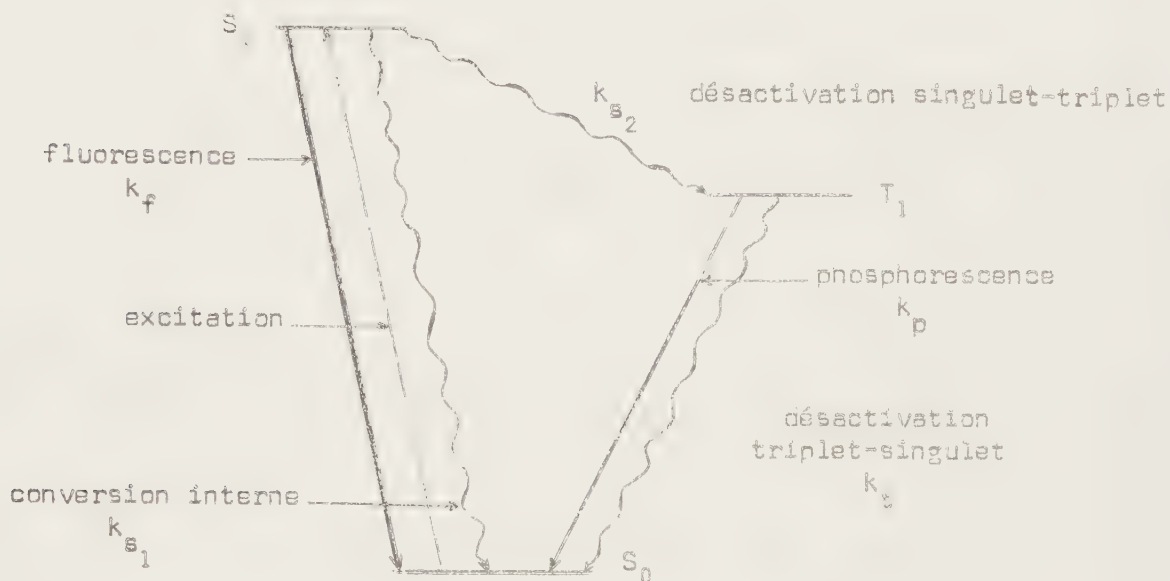
- 1 - chloranile
- 2 - TCNE
- 3 - iode
- 4 - ménadione

- Figure 48 -

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS -

Calcul sur les interactions spécifiques

Avant d'entreprendre ce calcul, nous rappellerons à l'aide d'un diagramme énergétique, les différentes transitions possibles (Fig. 49).



- Figure 49 -

Pour la suite de notre raisonnement, nous appellerons k_s la somme de tous les processus de désactivation sans radiation.

$$k_s = k_{s1} + k_{s2}$$

Soit (D) la concentration constante en donneur, en absence ou en présence d'un accepteur.

Soit dN_D le nombre de molécules excitées du donneur, par unité de temps.

En absence d'un accepteur, nous pouvons écrire :

$$dN_D = (k_s + k_f)(D_0^*) \quad (67)$$

En présence d'un accepteur, nous avons la relation supplémentaire :



Par conséquent :

$$dN_D = (k_s + k_f)(D^*) + k_1(A)(D^*) - k_2((DA)^*) \quad (69)$$

Les expressions (67) et (69) sont égales, ce qui nous donne :

$$(k_s + k_f)(D_0^*) = (k_s + k_f)(D^*) + k_1(A)(D^*) - k_2((DA)^*)$$

Or :

$$(D_0^*) = (D^*) + ((DA)^*)$$

Donc :

$$(k_s + k_f)(D_0^*) = (k_s + k_f)(D^*) + k_1(A)(D^*) - k_2((D_0^*) - (D^*))$$

$$(k_s + k_f + k_2)(D_0^*) = (k_s + k_f + k_1(A) + k_2)(D^*) \quad (70)$$

On obtient finalement :

$$\frac{(D_0^*)}{(D^*)} = \frac{k_s + k_f + k_2 + k_1(A)}{k_s + k_f + k_2} \quad (71)$$

Nous savons que le rapport $\frac{(D_0^*)}{(D^*)}$ est équivalent au rapport $\frac{I_0}{I}$.
D'où :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \frac{k_1}{k_s + k_f + k_2} (A) \quad (72)$$

Est-il possible dans l'équation (72) de négliger $(k_s + k_f)$ devant k_2 ? Considérons les différentes éventualités.

a) Si $(k_s + k_f) \gg k_2$, cela signifie que le complexe ne se dissocie pas. Deux cas sont à envisager.

$$- k_1 \ll k_s + k_f$$

Le rapport $\frac{k_1}{k_s + k_f + k_2}$ devient alors très faible et la concentration en accepteur étant par ailleurs très faible, on peut écrire :

$$\frac{I_0}{I} \approx 1$$

Dans ce cas, il n'y aurait donc pas de formation de complexes.

$$- k \gg k_s + k_f$$

Dans ce cas, $\frac{I_0}{I}$ augmente, il y a donc formation d'un complexe stable.

b) Si $(k_s + k_f) \ll k_2$, l'expression (72) se simplifie.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \frac{k_1}{k_2} (A) \quad (73)$$

Or $\frac{k_1}{k_2} = K^*$, d'où :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K^*(A) \quad (74)$$

Nous constatons, dans ces conditions, que le taux d'affaiblissement est une fonction linéaire de la concentration en accepteur.

Il est à noter, que la formation d'un complexe à l'état fondamental n'est pas gênante, les propriétés d'absorption de la molécule n'étant pas modifiées.

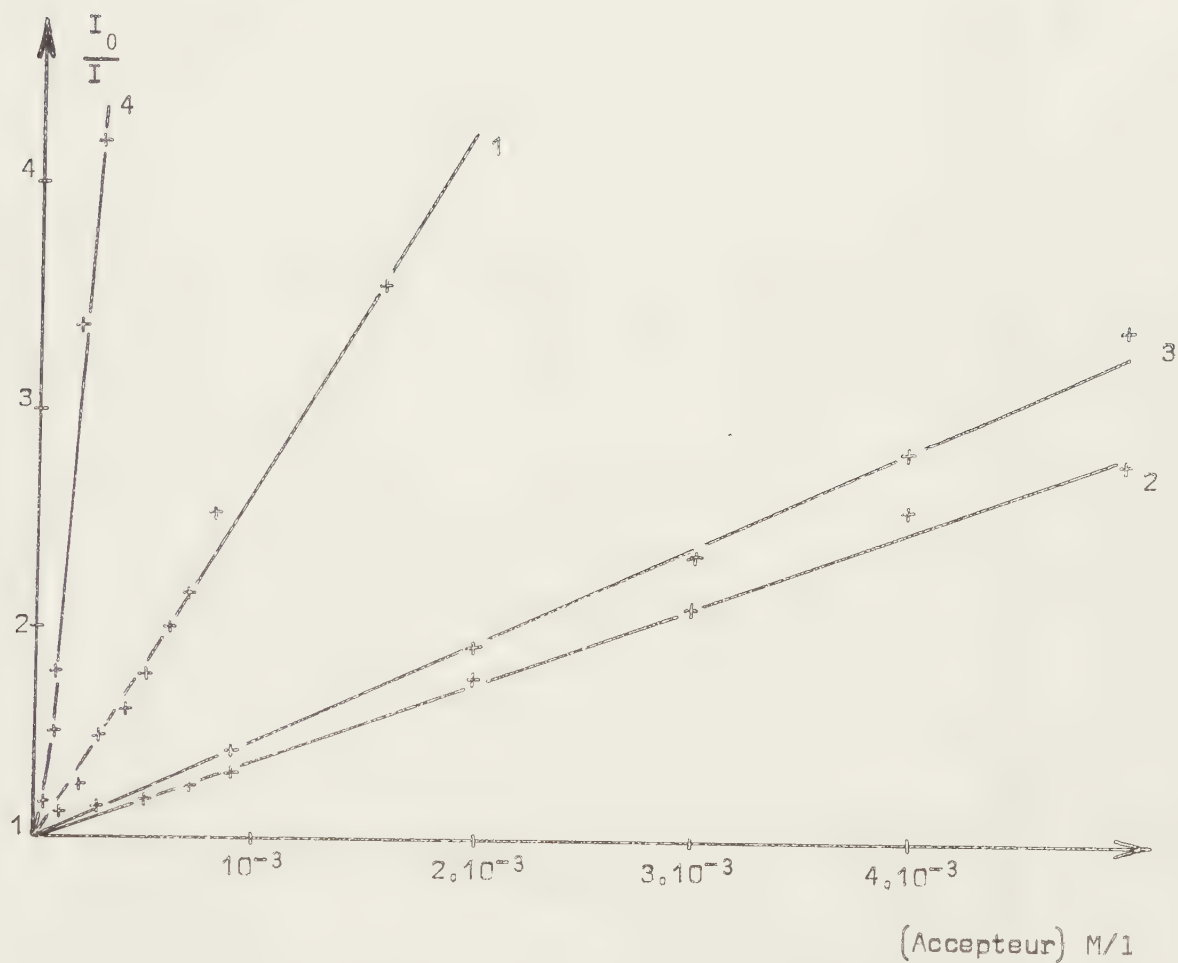
Il est possible, pour certains donneurs, d'évaluer la somme $(k_s + k_f)$. Par contre, il ne nous est pas possible de déterminer séparément k_1 et k_2 . Si nous commettons l'erreur systématique de négliger $(k_s + k_f)$ devant k_2 , nous évaluons alors k_1/k_2 par défaut.

Or :

$$K^* = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(AD)^*}{(A)(D^*)}$$

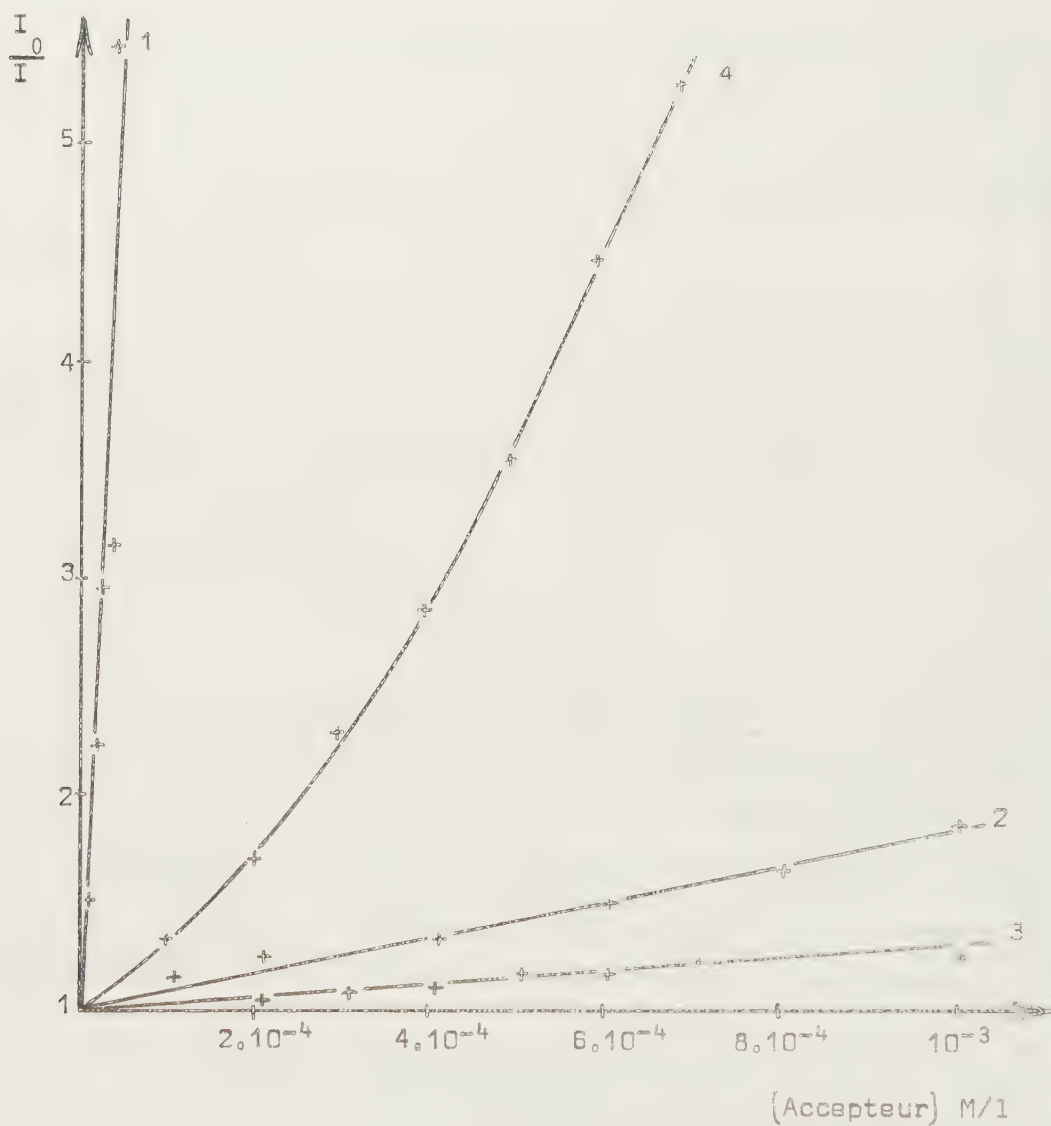
Par conséquent, nous donnons une valeur de K^* la plus faible possible pour rendre compte des résultats expérimentaux. Nous sous-estimons donc systématiquement les énergies d'interaction.

Nous avons porté sur les figures 50, 51 et 52, I_0/I en fonction de la concentration en iode, en chloranile, en tétracyanoéthylène et en ménadione pour le pyrène, le phénanthrène et l'anthracène.



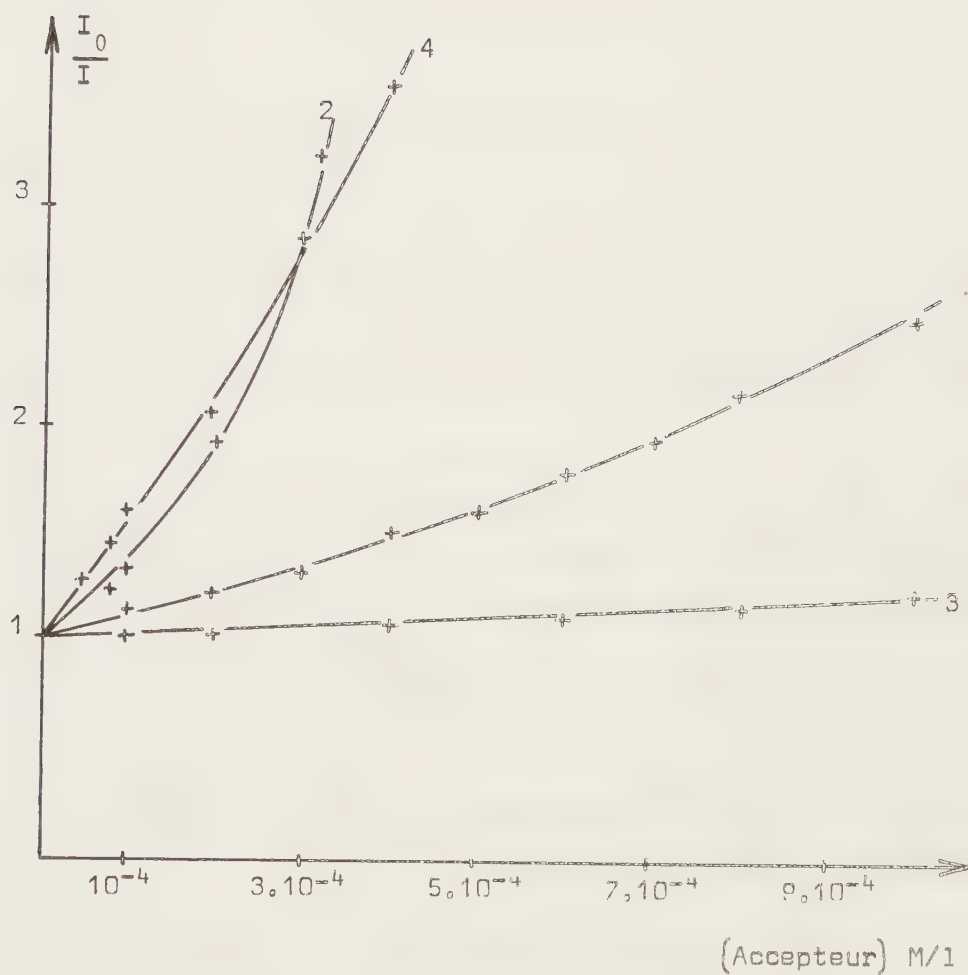
Affaiblissement du spectre d'émission

- 1 - chloranile
- 2 - TCNE
- 3 - iode
- 4 - ménadione



Affaiblissement du spectre d'émission

- 1 - chloranile
- 2 - TCNE
- 3 - iode
- 4 - ménadione



Affaiblissement du spectre d'émission

1 - chloranile

2 - TCNE

3 - iode

4 - ménadione

1 - Donneur : Pyrène

Dans le cas du pyrène, I_0/I est une fonction linéaire de (A) , quelque soit l'accepteur, du moins dans le domaine de concentrations utilisé. Nous pouvons ainsi déterminer les différentes constantes à partir de la figure 50.

Pour le tétracyanoéthylène	K^*	=	370
Pour l'iode	K^*	=	430
Pour le chloranile	K^*	=	1660
Pour la ménadione	K^*	=	9900.

2 - Donneur : Phénanthrène

I_0/I est également une fonction linéaire de (A) pour l'iode, le tétracyanoéthylène et le chloranile, alors que pour la ménadione, les points expérimentaux se disposent sur une courbe. Il semble dans ce dernier cas, que $(k_s + k_f)$ ne soit plus négligeable devant k_2 .

De la figure 51, nous tirons les valeurs de K^* :

Pour l'iode	K^*	=	289
Pour le tétracyanoéthylène	K^*	=	860
Pour le chloranile	K^*	=	8880.

3 - Donneur : Anthracène

I_0/I n'est plus une fonction linéaire de (A) pour le chloranile, le tétracyanoéthylène et la ménadione. Nous retrouvons une droite, lorsque l'iode est utilisé comme accepteur (Fig. 52).

Pour l'iode	K^*	=	230.
-------------	-------	---	------

V - CONCLUSION -

De cette étude sur la spécificité de l'affaiblissement de la fluorescence par certains accepteurs, il semble qu'on puisse attribuer l'affaiblissement à une interaction spécifique.

Les constantes ont été évaluées par défaut, en première approximation. Il est cependant possible d'utiliser ces valeurs pour comparer les propriétés de divers donneurs avec un même accepteur, à la condition que les valeurs de $(k_s + k_f)$, pour ces accepteurs, soient sensiblement les mêmes. Dans le cas où il est possible de négliger $(k_s + k_f)$ devant k_2 , c'est-à-dire lorsque la représentation de I_0/I_s en fonction de $[A]$, est une droite, nous pouvons classer les donneurs par ordre de valeurs K^* croissantes.

Avec l'iode :

- 1 - Anthracène
- 2 - Phénanthrène
- 3 - Pyrène

Avec le tétracyanoéthylène :

- 1 - Pyrène
- 2 - Phénanthrène

Avec le chloranile :

- 1 - Pyrène
- 2 - Phénanthrène.

Nous ne pouvons pas tirer des conclusions immédiates sur l'influence du solvant, celui-ci ayant un double effet : un effet sur la formation du complexe à l'état excité et un effet sur les phénomènes de désactivation sans radiations du donneur. On observe ce dernier effet en comparant les intensités de fluorescence du donneur en fonction du solvant, en absence d'accepteur.

Avant de tirer une conclusion définitive sur le problème des interactions moléculaires à l'état excité, il est nécessaire de faire encore un plus grand nombre d'études.

C O N C L U S I O N



Le travail qui nous a été proposé, de mesurer les constantes de formation des complexes par transfert de charge, nous a amené à nous occuper de la possibilité d'existence de plusieurs complexes.

Les oppositions entre les différentes interprétations nous ont donc conduit à reprendre, dans la mesure du possible, les résultats expérimentaux.

Nous avons étudié le comportement d'une double bande d'absorption, obtenue dans quelques cas, en fonction de la concentration en donneur, du solvant et de la température.

Des résultats obtenus, à savoir que les deux maxima sont pratiquement d'égale intensité et que l'influence du solvant se traduit surtout par une variation du second maximum, c'est-à-dire le maximum situé vers les courtes longueurs d'onde, nous pensons que la cause de cette anomalie réside dans le fait qu'il existe, en plus de l'interaction entre la dernière orbitale du donneur et l'orbitale vacante de plus basse énergie de l'accepteur, une interaction supplémentaire entre la pénultième orbitale du donneur et la même orbitale vacante de l'accepteur.

Cette interprétation a pu être vérifiée par l'évolution du spectre d'absorption à basse température et par les spectres d'émission qui ne présentent, quant à eux, qu'un seul maximum.

Ces constatations nous ont permis d'éliminer la possibilité de deux ou plusieurs complexes isomères. Il n'y a donc, en fait, qu'un complexe par transfert de charge en solution, lorsqu'on met en présence un donneur et un accepteur.

Nous avons pu alors entreprendre la détermination précise des constantes de formation de quelques complexes, et par conséquent, tester l'hypothèse de *SZENT-GYÖRGYI* qui relie les valeurs de la constante aux régions *K* définies par *PULLMAN*.

Ainsi que nous l'avons vu, il a donc fallu remettre en question certaines hypothèses simplificatrices proposées par d'autres auteurs et conserver finalement une équation plus complexe dont l'utilisation est facilitée par l'usage de calculatrices électroniques.

Nos résultats ne sont pas en désaccord avec l'hypothèse de *SZENT-GYÖRGYI*, mais une vérification rigoureuse de cette hypothèse nécessite des mesures dans un domaine plus vaste de composés.

Le problème des interactions entre une molécule de donneur à l'état excité singulet et une molécule d'accepteur à l'état fondamental, n'aurait pas, à notre connaissance, donné lieu à des études très poussées. Nous avons pu montrer que le calcul permet une évaluation par défaut de la constante d'équilibre définie à partir des vitesses de réaction.

Comme on pouvait s'y attendre, les résultats obtenus montrent que l'interaction entre donneur et accepteur est beaucoup plus importante dans ces conditions et c'est une des questions sur lesquelles nous nous proposons de continuer à travailler.

B I B L I O G R A P H I E



- (1) - J. FRITZCHE - J. für Prakt - Chem, 1858, 73, 288.
- (2) - R.S. MULLIKEN - J. am. chem. Soc., 1950, 72, 600.
J. Chem. phys., 1951, 19, 514.
J. am. chem. Soc., 1952, 74, 811.
J. phys. Chem., 1952, 56, 801.
- (3) - G. BRIEGLEB - "Elektronen - Donator - Acceptor - Komplexe",
Springer Verlag, 1961.
- (4) - L.J. ANDREWS et R.H. KEEFER - "Molecular complexes in organic
chemistry", Holden - Day, 1964.
- (5) - G. BRIEGLEB - "Zwischen molekulare Kräfte", Stuttgart - Enke,
1937.
- (6) - H. MURAKAMI - Sci. Papers Osaka Univ., 1949, 18, 18.
- (7) - R.E. GIBSON et O.H. LOEFFLER - J. am. chem. Soc., 1940, 62, 1324.
- (8) - D. LL. HAMMICK et R.B.M. YULE - J. chem. Soc., 1940, 1539.
- (9) - J. HAM - J. am. chem. Soc., 1954, 76, 3881.
- (10) - L.J. ANDREWS - Chem. Rev., 1954, 54, 713.
- (11) - a - J. CZEKALLA, G. BRIEGLEB, W. HERRE et R. GLIER - Z. Elektro
chem., 1957, 61, 537.
b - J. CZEKALLA, A. SCHMILLEN et K.J. MAGER - Z. Elektrochem.,
1957, 61, 1053.
c - J. CZEKALLA, A. SCHMILLEN et K.J. MAGER - Z. Elektrochem.,
1959, 63, 623.
d - J. CZEKALLA, G. BRIEGLEB et W. HERRE - Z. Elektrochem.,
1959, 63, 712.

- (11) - e - J. CZEKALLA, G. BRIEGLEB, W. HERRE et H.J. VAHLENSIECK -
Z. Elektrochem., 1959, 63, 715.
f - G. BRIEGLEB et J. CZEKALLA - Z. physik. chem. N.F. (Frankfurt), 1960, 24, 37.
g - G. BRIEGLEB et J. CZEKALLA - Z. Angew. Chemie, 1960, 72, 401.
- (12) - G. BRIEGLEB, J. CZEKALLA et G. REUSS - Z. physik. chem. N.F. (Frankfurt), 1961, 30, 316.
- (13) - G.J. HOIJTINK - Mol. Phys., 1959, 2, 85.
G.J. HOIJTINK et P.J. ZANDSTRA - Mol. Phys., 1960, 3, 371.
P. BALK, S. De BRUIJN et G.J. HOIJTINK - Rec. chim. Pays Bas, 1957, 76, 907.
P. BALK, G.J. HOIJTINK et J.W.H. SCHREURS - Rec. chim. Pays Bas, 1957, 76, 813.
G.J. HOIJTINK et W.P. WEIJLAND - Rec. chim. Pays Bas, 1957, 76, 836.
G.J. HOIJTINK et P.H. VAN DER MEIJ - Z. physik. Chem. N.F., 1959, 20, 1.
- (14) - R.S. MULLIKEN - Rec. Trav. Chim., 1956, 75, 845.
- (15) - M.J.S. DEWAR et A.R. LEPLEY - J. am. chem. Soc., 1961, 83, 4560.
- (16) - M.J.S. DEWAR et C.C. THOMPSON Jr. - Tetrahedron, Supplément n° 7, 1965, 97.
- (17) - J.P. MALRIEU et P. CLAVERIE - J. Chim. phys., 1968, 65, 735.
- (18) - A. SZENT-GYÖRGYI, I. ISENBERG et J. Mc LAUGHLIN - Proc. Nation. Acad. Sci., 1961, 47 (8), 1089.
- (19) - H.A. BENESI et J.H. HILDEBRAND - J. am. chem. Soc., 1949, 71, 2703.
- (20) - N.J. ROSE et R.S. DRAGO - J. am. chem. Soc., 1959, 81, 6138.
- (21) - R.B. WOODWARD - J. am. chem. Soc., 1942, 64, 3058.
- (22) - R.S. MULLIKEN - J. Chem. phys., 1939, 7, 14.
R.S. MULLIKEN - RIEKE - "Reports on Progresses Physics of the Physical Society", London, Vol. VIII, 1941, 231.

- (23) - C. REID et R.S. MULLIKEN - J. am. chem. Soc., 1954, 76, 3869.
R.S. MULLIKEN - J. Chim. phys., 1954, 51, 341.
R.S. MULLIKEN - "Symposium on Molecular Physics at Nikko", Japan,
1953, 45.
R.S. MULLIKEN - "Proceedings of the International Confer. in
Coord. Compounds", Amsterdam, 1955, 336.
R.S. MULLIKEN - J. Chem. phys., 1955, 23, 397.
- (24) - M.J.S. DEWAR - J. am. chem. Soc., 1952, 74, 3341, 3345, 3350,
3353, 3355, 3357.
- (25) - H.C. LONGUET-HIGGINS et J.N. MURRELL - Proc. phys. Soc., London,
1955, 68, 601.
- (26) - R. BHATTACHARYA et S. BASU - Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 1286.
- (27) - M.J.S. DEWAR et H. ROGERS - J. am. chem. Soc., 1962, 84, 395.
- (28) - G. CAUQUIS et J.J. BASSELIER - Ann. chim., 1962, 7, 745.
- (29) - R.S. MULLIKEN - J. Chim. phys., 1964, 61, 20.
- (30) - J.P. MALRIEU et P. CLAVERIE - J. Chim. phys., 1968, 65, 735.
- (31) - I. ISENBERG, A. SZENT-GYÖRGYI et S.L. BAIRD - Proc. Nation. Acad.
Sci., 1960, 46, 1307.
- (32) - A. SZENT-GYÖRGYI et I. ISENBERG - Proc. Nation. Acad. Sci.,
1960, 46, 1334.
- (33) - B. PULLMAN et A. PULLMAN - "Les théories électroniques de la
chimie organique", Paris, Masson, 1952.
- (34) - A. PULLMAN et B. PULLMAN - "Cancérisation par des substances
chimiques et structure moléculaire", Paris,
Masson, 1955.
- (35) - A. SZENT-GYÖRGYI, I. ISENBERG et S.L. BAIRD - Proc. Nation. Acad.
Sci., 1960, 46, 1444.
- (36) - M.J.S. DEWAR - "The Electronic Theory of Organic Chemistry",
Oxford, Clarendon Press, 1952;
- (37) - L.E. ORGEL - J. Chem. phys., 1955, 23, 1352.
- (38) - J. PROCHOROW - Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron.
Phys., 1967, 15, 37.
- (39) - J. PROCHOROW et A. TRAMER - J. Chem. phys., 1967, 47, 775.

- (40) - E.M. VOIGT - J. am. chem. Soc., 1964, 86, 3611.
- (41) - A.R. LEPLEY - Tetrahedron Letters, 1964, 39, 2823.
- (42) - A.R. LEPLEY - J. am. chem. Soc., 1964, 86, 2545.
- (43) - R.S. MULLIKEN et W.P. PERSON - Ann. Rev. phys. Chem., 1962, 13, 107.
- (44) - H. KURODA - J. Chem. phys., 1962, 36, 457.
- (45) - R.E. MERRIFIELD et W.D. PHILLIPS - J. am. chem. Soc., 1958, 80, 2778.
- (46) - A. ZWEIG - Tetrahedron Letters - 1964, (2), 89.
- (47) - D. BRYCE-SMITH, B.E. CONNETT et A. GILBERT - J. chem. Soc. B., 1968, 816.
- (48) - D. BOOTH, F.S. DAINTON et K.J. IVIN - Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1293.
- (49) - T. MATSUO et H. AIGA - Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, 271.
- (50) - T. MATSUO et H. SHOENJI - Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, 1068.
- (51) - R.P. LANG - J. am. chem. Soc., 1962, 84, 4438.
- (52) - Z. YOSHIDA et T. KOBAYASHI - "Meeting on the Molecular structure", Osaka, 1966.
- (53) - R. BEHREND - Z. physik. Chem., 1892, 9, 405.
Z. physik. Chem., 1892, 10, 265.
Z. physik. Chem., 1894, 15, 183.
B. KURILOFF - Z. physik. Chem., 1895, 23, 419.
Z. physik. Chem., 1897, 25, 90.
- (54) - B. ARENDS - Ber. deut. chem. Ges., 1931, 64 B, 1936.
- (55) - G. KORTÜM et M. KORTÜM-SEIGER - Z. Naturforsch., 1950, 5a, 544.
G. KORTÜM et W.M. VOGEL - Z. Elektrochem., 1955, 59, 16.
T.S. MOORE - J. chem. Soc., 1931, 1447.
- (56) - T.S. MOORE, SHEPHERD et GOODALL - J. chem. Soc., 1931, 1447.
- (57) - H.D. ANDERSON et D.L. HAMMICK - J. chem. Soc., 1950, 1089.
- (58) - P.D. GARDNER et W.E. STUMP - J. am. chem. Soc., 1957, 79, 2759.
- (59) - R. FOSTER, D. L. HAMMICK et S.F. PEARCE - J. chem. Soc., 1959, 244.

- (60) - A. SINGH et D.H. PEACOCK - J. Phys. chem., 1936, 40, 669.
- (61) - S.D. ROSS et I. KUNTZ - J. am. chem. Soc., 1954, 76, 3000.
S.D. ROSS, M. BASSIN et I. KUNTZ - J. am. chem. Soc., 1954,
76, 4176.
- (62) - H.C. BROWN et J.D. BRADY - J. am. chem. Soc., 1949, 71, 3573.
J. am. chem. Soc., 1952, 74, 3520.
- (63) - H.A. BENESI et J.H. HILDEBRAND - J. am. chem. Soc., 1949, 71,
2703.
- (64) - R. FOSTER - Nature, 1954, 173, 222.
- (65) - J.M. CORKILL, R. FOSTER et D.L. HAMMICK - J. Chem. Soc., 1955,
1202.
- (66) - S. NAGAKURA - J. am. chem. Soc., 1954, 76, 3071.
J. am. chem. Soc., 1958, 80, 520.
- (67) - N.J. ROSE et R.S. DRAGO - J. am. chem. Soc., 1959, 81, 6138,
6141.
- (68) - S. CARTER, J.N. MURRELL et E.J. ROSCH - J. chem. Soc., 1965,
2048.
- (69) - F.A. COTTON - "Chemical applications of group theory", Inter-
science publishers, New York, 1963, p. 128.
- (70) - P.E. STEINER et H.L. FALK - Cancer Res., 1951, 11, 56.
P.E. STEINER et J.H. EDGCOMB - Cancer Res., 1952, 12, 657.
- (71) - P.J. Mc CARTIN - J. am. chem. Soc., 1963, 85, 2021.
- (72) - G.H. SCHENK et N. RADKE - Anal. Chem., 1965, 37, 910.

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le
Le Doyen de la Faculté
des Sciences

